

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Tomáš Vacek

ZVÝŠENÍ CITLIVOSTI STANOVENÍ ZLATA TECHNIKOU
ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH
SPECIÍ S DETEKCÍ AAS

Sensitivity increasing of gold determination by electrochemical
volatile species generation with AAS detection

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2013

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědom toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 20. srpna 2013.

Poděkování

Na tomto místě bych chtěl poděkovat všem, kteří mi pomáhali při řešení této diplomové práce. V první řadě děkuji svému školiteli, RNDr. Jakubovi Hraníčkovi, Ph.D., za jeho odbornou pomoc, věcné rady a připomínky. Dále děkuji pracovníkům Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie Akademie Věd České republiky, jmenovitě RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc při radioexperimentech a RNDr. Tomášovi Matouškovi, Ph.D. za jeho odbornou pomoc při experimentech s ICP-MS. V neposlední řadě také děkuji svým rodičům, bez jejichž podpory během celého studia by tato práce nevznikla.

Abstrakt

Tato předkládaná diplomová práce se zabývá možnostmi zvýšení citlivosti stanovení zlata technikou elektrochemického generování těkavých specií pomocí dvou různých typů elektrolytických cel v kontinuálním uspořádání. Pro atomizaci a detekci zlata byl použit elektricky vyhřívaný křemenný atomizátor ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. Byla provedena optimalizace parametrů pro generování v elektrolytické cele s vloženou iontově výměnnou (nafionovou) membránou. Po výběru nového materiálu katody (Cu) byla optimalizována průtoková rychlost nosného plynu (Ar), u které bylo zjištěno, že při dodatečném zavádění nosného plynu za elektrolytickou celu byla zvýšena citlivost stanovení a účinnost transportu těkavé specie zlata do atomizátoru. Experimentováním s přísadkou Antifoam B byl zjištěn jeho pozitivní vliv na generování a byla sestrojena kalibrační závislost pro dané experimentální podmínky, přičemž bylo dosaženo limitu detekce $0,53 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a citlivosti $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$. Poté byla stanovena účinnost převodu zlata z kapalně fáze do plynné na 60 – 65 % pomocí proměření zbytkového obsahu zlata v odpadu metodou F-AAS a následně účinnost generování těkavé specie zlata pomocí radioaktivně značených izotopů a autoradiografie, jež byla stanovena na 0,6 %. Tyto metody potvrdily adsorpci generovaných specií na povrch aparatury. Při použití ICP-MS jako detekční techniky bylo dosaženo limitu detekce $0,12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Jako alternativa byla zkonstruována nová bezmembránová elektrolytická cela s Pt elektrodami, pro kterou byla provedena optimalizace pracovních parametrů. S touto celou bylo dosaženo limitu detekce $0,49 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a citlivosti $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ za optimálních podmínek. Metodou F-AAS byl proměřen odpad a zachycené těkavé specie na provizorním filtru, čímž byla účinnost stanovena na 1,3 %.

Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování, těkavá specie, elektrolytická cela, citlivost, optimalizace, zlato, účinnost

Abstract

This thesis is focused on increasing the sensitivity of gold determination by electrochemical volatile species generation using two different types of electrolytic cells in continuous flow setting. Externally heated quartz tube atomizer was used as means of atomization and detection of gold with atomic absorption spectrometer. Generation parameters were optimized for electrolytic cell with an ion exchange (nafion) membrane. After selection of new cathode material (Cu) the carrier gas (Ar) flow rate was optimized, where an additional inlet of carrier gas was found to have positive effect on increasing the sensitivity of determination of gold and efficiency of volatile specie transport to the atomizer. Experiments with Antifoam B showed positive effect on generation, thus calibration was carried out for optimized experimental conditions reaching detection limit of $0,53 \text{ mg.dm}^{-3}$. The efficiency of volatile specie transfer from liquid to gaseous phase was determined between 60 – 65 % by measuring the residual gold content in liquid waste by F-AAS method. Subsequently the efficiency of electrolytic generation of volatile gold specie with radioactive tracer isotopes and autoradiography was determined to 0,6 %. These methods confirmed adsorption of generated species on apparatus surface. Using ICP-MS as a detection technique, limit of detection $0,12 \text{ mg.dm}^{-3}$ was determined. As an alternative a new non-membrane electrolytic cell with Pt electrodes was constructed for which the generation parameters were optimized. Limit of detection of $0,49 \text{ mg.dm}^{-3}$ was determined for optimized conditions. Using the same F-AAS method, liquid waste was measured for residual gold volatile specie content and using an improvised filter, efficiency of 1,3 % was determined.

Keywords

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation, volatile specie, electrolytic cell, sensitivity, optimization, gold, efficiency

Obsah

Seznam zkratk	8
1 Úvod	10
1.1 Cíle diplomové práce.....	10
2 Teoretická část	11
2.1 Úvod do generování těkavých sloučenin.....	11
2.2 Techniky generování	11
2.3 Typy elektrolytických cel a katodový materiál	12
2.4 Detekční techniky a atomizace těkavých sloučenin	14
2.5 Experimentální uspořádání.....	16
2.6 Mechanismus generování	17
2.7 Účinnost generování těkavých sloučenin	18
2.8 Generování těkavých sloučenin zlata	20
3 Experimentální část	22
3.1 Použité přístroje.....	22
3.2 Použité chemikálie.....	22
3.3 Použité elektrolytické cely.....	23
3.3.1 Tenkovrstvá membránová elektrolytická cela.....	24
3.3.2 Bezmembránová elektrolytická cela.....	24
3.3.3 Materiály elektrod.....	26
3.4 Aparatura pro kontinuální generování.....	26
3.5 Postup práce.....	28
4 Výsledková část a diskuse	33
4.1 Membránová elektrolytická cela	33
4.1.1 Experimenty s olověnou katodou	33
4.1.1.1 Kalibrační závislost	34
4.1.1.2 Charakteristiky stanovení	34
4.1.1.3 Vliv koncentrace anolytu.....	35
4.1.1.4 Vliv různých katolytů	36
4.1.2 Experimenty s měděnou katodou	38
4.1.2.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu	38

4.1.2.2	Vliv atomizační teploty	40
4.1.3	Přídavky reakčních činidel	42
4.1.3.1	Triton X-100	43
4.1.3.2	Antifoam B	44
4.1.3.3	DDTC	47
4.1.4	Další experimenty	48
4.1.4.1	Výměna polarit elektrod během generování.....	48
4.1.4.2	Zavedení HNO ₃ do cely místo katolytu.....	50
4.1.5	Studium účinnosti převodu těkavé specíe pomocí F-AAS.....	51
4.1.6	Radioexperimenty.....	54
4.1.7	Elektrochemické generování s detekcí ICP-MS.....	56
4.2	Bezmembránová elektrolytická cela.....	58
4.2.1	Optimalizace bezmembránové elektrolytické cely.....	58
4.2.1.1	Počáteční podmínky generování.....	58
4.2.1.2	Výběr vhodného elektrolytu	59
4.2.1.3	Vliv průtokové rychlosti nosného plynu	59
4.2.1.4	Optimalizace generačního proudu	61
4.2.1.5	Optimalizace koncentrace elektrolytu	62
4.2.1.6	Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu	63
4.2.2	Shrnutí optimálních podmínek generování.....	63
4.2.3	Přídavky reakčních činidel	64
4.2.3.1	Vliv DDTC	64
4.2.3.2	Vliv Tritonu X-100.....	65
4.2.3.3	Vliv Antifoamu B	65
4.2.4	Kalibrační závislost a parametry generování.....	66
4.2.5	Studium účinnosti převodu těkavé specíe pomocí F-AAS.....	67
5	Závěr	70
	Seznam použité literatury	73

Seznam zkratek

EcG	elektrochemické generování (electrochemical generation)
EcVSG	elektrochemické generování těkavých specií (electrochemical volatile species generation)
QT-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (quartz tube atomic absorption spectrometry)
F-AAS	plamenová absorpční atomová spektrometrie (flame atomic absorption spectrometry)
FIA	injekční průtoková analýza (flow inject analysis)
CFA	průtoková kontinuální analýza (continuous flow analysis)
ε_{VG}	účinnost generování těkavé sloučeniny
ε_R	účinnost uvolnění těkavé sloučeniny
ε_T	účinnost transportu těkavé sloučeniny k atomizátoru
ε_C	účinnost konverze na těkavou sloučeninu
ε_P	účinnost převodu těkavé sloučeniny z kapalné do plynné fáze
ε_{COL}	účinnost kolekce těkavé specie
ε_{CTR}	účinnost uvolnění těkavé specie z kolekčního zařízení
ε_{EcHG}	účinnost elektrochemického generování hydridu
c_0	počáteční koncentrace analytu [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]
c_1	koncentrace analytu v odpadním roztoku [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]
Q	průtoková rychlost [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]
f	faktor ředění
GF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (graphite furnace atomic absorption spectrometry)
RTIL	iontové roztoky za pokojové teploty (room temperature ionic liquids)
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s iontově vázaným plazmatem (inductively coupled plasma – mass spectrometry)
DDTC	diethyldithiokarbamát sodný (sodium diethyldithiocarbamate)
THB	tetrahydroboritan sodný
v_{Ar}	průtoková rychlost nosného plynu – argonu [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]
v_I	průtoková rychlost nosného plynu před elektrolytickou celou [$\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$]

v_{II}	průtoková rychlost nosného plynu za elektrolytickou celou [ml.min^{-1}]
v_{el}	průtoková rychlost elektrolytů [ml.min^{-1}]
I_g	generační proud [A]
c_K	koncentrace katolytu [mol.dm^{-3}]
c_A	koncentrace anolytu [mol.dm^{-3}]
c_{Au}	koncentrace zlata ve vzorku [mg.dm^{-3}]
c_{el}	koncentrace elektrolytu [mol.dm^{-3}]

1 Úvod

Elektrochemické generování těkavých sloučenin je alternativní technika ke generování chemickému, které s sebou nese řadu nevýhod. Redukce analytu je u elektrochemického generování zprostředkována pomocí elektrického proudu místo tetrahydroboritanu, který je drahý, nestálý a představuje riziko kontaminace. Tato technika byla použita ke generování hydridů mnoha různých prvků, ale zatím nebyla použita pro generování přechodných a ušlechtilých kovů. Oproti tomu byla pomocí chemického generování úspěšně generována řada těchto problematických prvků.

Tato diplomová práce se zabývá možnostmi elektrochemického generování těkavé specíe zlata za použití dvou elektrolytických cel a možností zvýšení citlivosti stanovení zlata touto technikou. Jelikož nebyl mechanismus vzniku těkavých specií pomocí elektrochemického generování zatím prozkoumán, je snaha o zvýšení citlivosti stanovení problematická. Bylo experimentováno s přísadkami různých reakčních činidel, které byly úspěšně použity při chemickém generování ve snaze zvýšit citlivost stanovení zlata. Následně byla provedena studie účinnosti pomocí dvou běžně používaných technik u chemického generování.

1.1 Cíle diplomové práce

Cílem této diplomové práce bylo zvýšit citlivost stanovení zlata technikou elektrochemického generování těkavých specií (EcVSG) pomocí dvou typů elektrolytických cel s detekcí QT-AAS. Základem experimentů jsou optimalizace pracovních podmínek, studium vlivu přísadků reakčních činidel, jako jsou DDTC, Antifoam B a Tritonu X-100. Dalším cílem práce bylo zjištění účinnosti elektrochemického generování pomocí technik plamenové atomové absorpční spektrometrie proměření zbytkového zlata v odpadu a pomocí radioexperimentů při generování s radioaktivně značeným zlatem z roztoku. V případě úspěšného zachycení těkavých sloučenin zlata na filtru byla plánována i identifikace této těkavé formy zlata pomocí transmisního elektronového mikroskopu. Posledním cílem této práce bylo spojení techniky EcVSG s alternativním způsobem detekce pomocí ICP-MS.

2 Teoretická část

2.1 Úvod do generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin je velice účinná a rozšířená technika pro stanovení stopových a ultrastopových množství vybraných prvků [1], zároveň umožňující jejich speciální analýzu [2]. Tato technika se používá s různými obměnami již více než 170 let [3]. Přes 30 let je tato technika generování těkavých sloučenin, především hydridů, pomocí redukce tetrahydroboritany a komplexy boranu aplikována na prvky jako Ge, Sn, Pb, As, Bi, Se, Te, Hg a Cd, a v poslední době také ke generování těkavých sloučenin některých přechodných a vzácných kovů [4, 5]. Dalšími generovanými sloučeninami jsou například i organické látky jako těkavé cheláty, alkylderiváty a karbonyly [6].

Její největší výhodou je oddělení analytu od matrice [6], která by mohla způsobovat různé interference [7]. Z tohoto důvodu se generování těkavých sloučenin využívá jako zaváděcí technika ve spojení s různými metodami detekce [6], nejčastěji atomovými spektrálními metodami. Další výhodou je účinnost transportu, která je u takto vygenerovaných těkavých sloučenin vysoká a analyt lze snadno prekoncentrovat, což velice usnadňuje detekci [8] a umožňuje dosažení nízkých detekčních limitů [9, 10].

2.2 Techniky generování

V současné době jsou používány tři základní techniky generování těkavých sloučenin: chemické, elektrochemické a fotochemické generování.

Při chemickém generování těkavých sloučenin se používá redukční činidlo tetrahydroboritan sodný, který bývá stabilizován hydroxidem alkalického kovu, v prostředí minerální kyseliny, nejčastěji kyseliny chlorovodíkové. Tetrahydroboritan se v kyselém prostředí rozkládá za vzniku kyseliny borité a nadbytku vodíku. Tento nascentní vodík [11] reaguje s hydridotvorným prvkem za vzniku příslušného hydridu. Tato technika generování má však své nevýhody. Roztok tetrahydroboritanu je třeba připravovat vždy čerstvý a stabilizace hydroxidem s sebou může nést riziko kontaminace [3, 12]. Samotná reakce probíhá většinou v reakční cívce.

Alternativní technikou generování těkavých sloučenin je redukce pomocí elektrického proudu v prostředí minerálních kyselin, tzv. elektrochemické generování. V tomto případě je mezi katodu a anodu v elektrolytické cele vloženo napětí a dochází k elektrolýze. Analyt je redukován na katodě v katodové části cely, čímž odpadá nutnost použití drahého a nestabilního redukčního činidla. Zároveň v případě redukce proudem nemá oxidační stav analytu vliv na účinnost generování [13] a není tudíž třeba žádná předredukce [9].

Třetí technikou je fotochemické generování pomocí UV záření v prostředí organických kyselin o nízké molární hmotnosti, např. kyseliny mravenčí, octové, propionové nebo máselné [14]. Redukce je zprostředkována vznikajícími radikály při působení UV záření v prostředí použité organické kyseliny [15].

Speciální technikou generování těkavých sloučenin je sonochemické generování, které je však nejméně rozšířené. V tomto případě se využívá ultrazvuku zavedeného do sonoreaktoru, ve kterém může být roztok nízkomolekulární organické kyseliny. Takto se dají generovat studené páry rtuti z roztoku [16].

2.3 Typy elektrolytických cel a katodový materiál

V případě že budeme těkavou sloučeninu generovat elektrochemicky, je třeba použít průtokovou elektrolytickou celu. Tyto cely se ve většině případů sestávají z dvou hlavních částí, katodového a anodového prostoru [12], které bývají od sebe nejčastěji odděleny iontově výměnnou membránou (většinou z Nafionu) [9, 12, 17, 18], skleněnou fritou [19] či keramickou porézní trubicí [20, 21]. Tyto separační prvky však nejsou podmínkou a byly navrženy i cely, které je neobsahují [22]. Zároveň byly popsány cely, které v sobě mají integrovaný separátor fází, aby nedocházelo ke zvýšení ztrát během transportu analytu do atomizátoru [3]. Pokud jsou v cele separační prvky použity, pak je jejich funkcí zamezit smísení elektrolytů a produktů elektrolýzy.

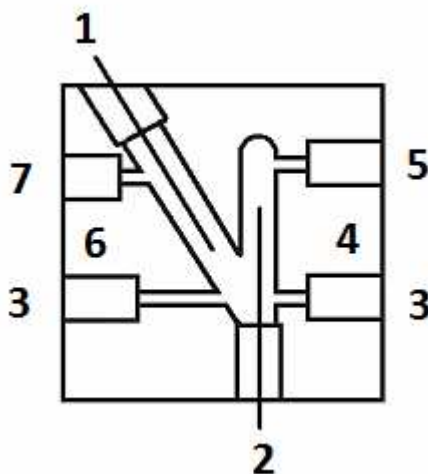
Dlouhodobým cílem je snaha o zvýšení účinnosti generování a snížení spotřeby chemikálií, čehož lze dosáhnout miniaturizací elektrolytických cel, respektive jejich vnitřního objemu [22]. Tato miniaturizace je žádoucí v případě, že samotnému generování je předřazen separační proces [23].

Existuje několik druhů průtokových elektrolytických cel, které se od sebe liší konstrukcí, především umístěním katodového a anodového prostoru. Nejčastěji

používaným druhem elektrolytické cely je tenkovrstvá průtoková cela [17]. Základem tenkovrstvé cely jsou anodový a katodový prostor, které jsou většinou zhotoveny z bloku teflonu, plexiskla či polypropylenu. Tyto dva prostory mohou být nejrůznějších tvarů [22], odděluje je iontově výměnná membrána a bývají spojeny šrouby či svorkami. Vložené elektrody mohou být z nejrůznějších materiálů a mít téměř jakýkoli tvar.

Druhým typem průtokového generátoru je tubulární cela [19, 20]. U tohoto typu cel je katoda tvořena porézním skelným uhlíkem, který vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. Samotou porézní katodou proudí roztok katolytu. Na porézní trubici je navinuta anoda a vše je upevněno v teflonové trubici. Mezi těmito trubicemi proudí roztok anolytu. Takovéto uspořádání se nazývá třídímenzionální. U dvoudímenzionálního uspořádání se konstrukce blíží tenkovrstvé průtokové cele s vícero různými modifikacemi. Základem je, na rozdíl od tenkovrstvé cely, velký povrch generačních elektrod [13].

Posledním typem generační cely je bezmembránová průtoková elektrolytická cela [22]. Mohou být tvořeny z více částí či z jediného bloku materiálu. Tyto elektrolytické cely ve své konstrukci nezahrnují výše zmíněné separační prvky. Jeden z mnoha modelů průtokových bezmembránových elektrolytických cel, který je vyroben z jediného kusu plexiskla, je znázorněn na Obr. 2.1.



Obr. 2.1 Průtoková bezmembránová elektrolytická cela [3]

*1 – anoda (Pt), 2 – katoda (Pb), 3 – vstup elektrolytu, 4 – katodový prostor,
5 – k separátoru fází, 6 – anodový prostor, 7 – odpad*

Iontově výměnné membrány s sebou nesou několik omezení, například nemožnost jejich použití při přítomnosti organických látek v generovaném roztoku. Zároveň nelze použít kyselinu dusičnou jako elektrolyt. Dalšími omezeními je koncentrace použitých kyselin a použití vyšších generačních proudů, u kterých hrozí riziko propálení membrány. Všechny tyto faktory mají na membránu negativní vliv, poškozují ji a snižují její životnost, což při její ceně hraje významnou roli.

Hlavní součástí elektrolytických průtokových celou jsou však samotné elektrody. Ty mohou být vyrobeny z různých druhů materiálů, které se volí podle aplikace a generované těkavé sloučeniny analytu. Elektrody mohou být zkonstruovány ve formě tenkého drátu [24], vlákna [25], granulí [24], folií [18] nebo desek [17].

Výběr správného materiálu pro tvorbu elektrod má zásadní vliv a lze jím dosáhnout mnohonásobného zvýšení účinnosti generování, protože žádný materiál není univerzální [12]. Požadavkem katodového materiálu je vysoká účinnost generování těkavé sloučeniny na jeho povrchu, který musí být co největší, inertnost a nesmí se podílet na vzniku interferencí či účastnit povrchových chemických reakcí [3]. Nejpoužívanější materiály pro tvorbu katody jsou platina [18, 19] (pouze hydridy As, Se a Sb z nižších oxidačních stavů [3]), olovo [1, 10, 19, 26, 27] a jeho slitiny s cínem [28], pyrolytický grafit [18], skelný uhlík [29] a retikulární skelný uhlík [10, 20, 21].

Jako anodový materiál bývá nejčastěji volena platina díky své vysoké chemické odolnosti vůči oxidaci a produktům elektrolýzy analytu [9].

Účinnost generování hydridů závisí na velikosti přepětí vodíku zvoleného materiálu katody a zároveň roste společně s velikostí průchozího proudu. Experimentálně byla zjištěna závislost rostoucího přepětí vodíku na použitém katodovém materiálu v pořadí: $\text{Pt} < \text{Au} < \text{Ag} < \text{skelný uhlík} < \text{Cd} < \text{Hg-Ag} < \text{Pb}$ [12].

2.4 Detekční techniky a atomizace těkavých sloučenin

Jak již bylo výše zmíněno, hlavní výhodou generování těkavých sloučenin je oddělení analytu od matrice vzorku a jejich převedení z kapalné do plynné fáze. Takto převedený analyt lze snadno detegovat pomocí různých spektrálních metod.

Mezi běžně používanými způsoby detekce jsou atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem [17, 20, 26], atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory [27, 30], atomová emisní spektrometrie

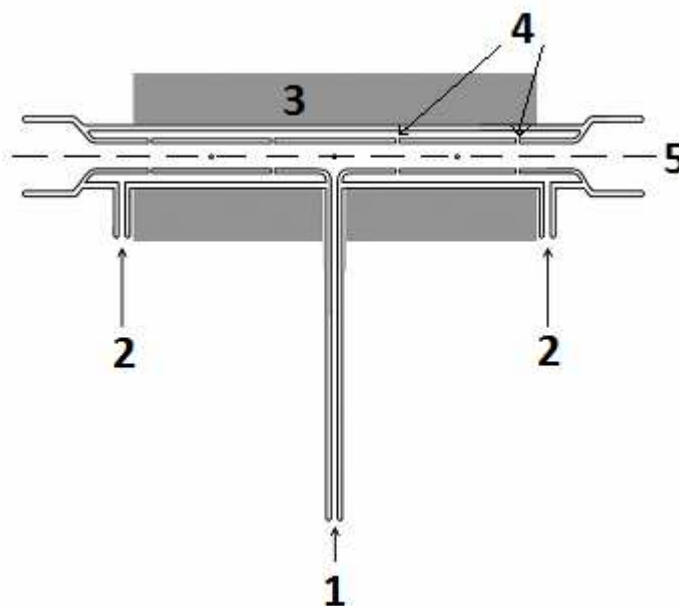
s indukčně vázaným plazmatem [19, 21], atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem [23, 31], atomová fluorescenční spektrometrie [18, 32], hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [33, 34] i optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [35, 36].

Ve spojení s generováním těkavých sloučenin je jedním z nejjednodušších způsobů detekce právě atomová absorpční spektrometrie. Je hojně využívána pro své nízké pořizovací a provozní náklady a lze s ní dosáhnout nízkých limitů detekce [9]. Tato metoda je založená na měření úbytku elektromagnetického záření z výbojky, které pohltí volné atomy prvku v plynném stavu v prostředí optické osy. Tyto volné atomy se získávají rozkladem vygenerovaných těkavých sloučenin v prostředí atomizátoru, nejčastěji křemenného.

Křemenný atomizátor je tvořen trubicí ve tvaru T s přívodním ramenem a vodorovnou částí s optickou osou. Vyhřívání je provedeno buď v podobě omotání odporovým drátem či acetylenovým plamenem na teplotu v rozmezí 700 až 1000 °C. Atomizace je zprostředkována mrakem vodíkových radikálů vznikající reakcí s kyslíkem při vstupu přívodního ramene do optické osy.

Jednoduchost křemenného atomizátoru je však vyvážena několika nedostatky, jako je nízká odolnost vůči interferencím, nedostatečnou linearitou kalibrace a nepřítomností vodíkových radikálů v celém obsahu optické osy atomizátoru. Nedostatky křemenného atomizátoru byly částečně odstraněny s nástupem tzv. multiatomizátoru (na Obr. 2.2), u kterého došlo ke spojení klasického křemenného atomizátoru s prvky miniaturního difúzního plamene [8]. Nevýhodou miniaturních difúzních plamenů je krátké setrvání analytu v optické, ale jejich hlavní výhodou je, že v celém objemu plamene je vysoká koncentrace vodíkových radikálů.

U multiatomizátoru je optická osa tvořena dvěma kocentrickými trubicemi, z nichž vnitřní obsahuje na několika místech otvory pro vstup vzduchu, který je přiváděn do prostoru mezi oběma trubicemi. Vzdušný kyslík způsobí vznik vícenásobných oblaků vodíkových radikálů u těchto přívodních otvorů, které vyplní větší část optické osy atomizátoru a umožní delší setrvání volných atomů v této ose.



Obr. 2.2 Multiatomizátor [8]

1 – přívodní raménko pro těkavé sloučeniny, 2 – přívody vzduchu, 3 – vyhřívání, 4 – otvory pro zavádění vzduchu, 5 – optická osa

Pro atomizaci hydridů v oblastech s vodíkovými radikály byl popsán následující reakční mechanismus [6], zde uvedený na příkladu atomizace arsenovodíku:



Přítomnost vodíku je podmínkou pro vytvoření těchto radikálů a pro zvýšení účinnosti atomizace je žádoucí, aby jej bylo stechiometricky více, než kyslíku [37]. Vodík vzniká v aparatuře rozkladem tetrahydroboritanu, případně elektrolýzou roztoku elektrolytu.

2.5 Experimentální uspořádání

Generování těkavých sloučenin lze provést různými způsoby. Používají se čtyři hlavní experimentální uspořádání, z nichž každé má svoje klady a zápory. Tyto techniky

se dají rozdělit na dvě skupiny. První skupinou jsou techniky s přímým přenosem těkavých sloučenin k atomizátoru a následně detektoru, druhou pak kolekční techniky.

Mezi první skupinu patří i nejstarší experimentální uspořádání, tzv. dávkové uspořádání, které se dnes až na výjimky [28] nijak rozšířeně nepoužívá. Generování se odehrává v uzavřené nádobce, kam se k okyselenému roztoku se vzorkem zavede roztok tetrahydroboritanu a vznikající těkavé sloučeniny jsou vedeny nosným plynem k atomizátoru.

Do první skupiny patří ještě průtoková injekční analýza (FIA) [38] a kontinuální průtoková analýza (CFA) [39]. Při tomto uspořádání dochází k redukci analytu v proudu reakčních činidel, které jsou nasávány do systému peristaltickou pumpou. K redukci dochází buď v reakční smyčce, případně v průtokové generační elektrolytické cele. U takového uspořádání je třeba použít i separátor fází, kde dochází k samotnému oddělení vzniklé těkavé sloučeniny od kapalné fáze, odkud je nosným plynem vedena do atomizátoru. U kontinuálního generování dochází k ustálenému stavu a signál není závislý na kinetice uvolnění těkavé sloučeniny z matrice vzorku. U injekční analýzy se vzorek nastříkne přes injekční ventil do proudu reaktantů, čímž získáváme signál ve formě píku, který je závislý na kinetice uvolnění těkavé sloučeniny. Zároveň je tato technika méně citlivá kvůli disperzi.

Jedním ze způsobů, jak několikanásobně zvýšit citlivost, je využít tzv. kolekce. Analyt je zachycen na povrchu buď grafitové kyvety [40], nebo na trubici ponořené v tekutém dusíku (tzv. cryotrapping) [41]. Takto zachycený analyt je zvýšením teploty vyvázán a detekován, čímž dojde k významnému navýšení signálu a snížení limitu detekce.

2.6 Mechanismus generování

Elektrochemické generování těkavých hydridů lze popsat z hlediska čtyř po sobě jdoucích dějů, které se odehrávají na povrchu katody [9, 13]:

1. depozice analytu z roztoku na povrch katody
2. elektrolytická redukce analytu na oxidační stav 0
3. reakce redukovaného analytu s atomárním vodíkem, který byl vygenerován na povrchu katody za vzniku příslušného hydridu
4. desorpce vzniklého analytu z povrchu elektrody

V druhém kroku dochází k přenosu náboje v silně kyselém prostředí a jeho účinnost je dána dosaženým negativním potenciálem.

Pro třetí krok byly popsány dva reakční mechanismy. Záleží na velikosti přepětí vodíku katodového materiálu, kterým mechanismem bude probíhat reakce [12], ale částečně mohou probíhat i oba mechanismy u materiálů se střední hodnotou přepětí vodíku [13].

Pokud je přepětí vodíku na povrchu katody nízké (například u platinových katod), reakce probíhá *elektrokatalytickým* mechanismem. U tohoto mechanismu se předpokládá tvorba vodíkových atomů při povrchu katody, které následně reagují s deponovaným prvkem na povrchu elektrody za vzniku příslušného hydridu.

Při vysokém přepětí vodíku na povrchu katody probíhá reakce *elektrochemickým* mechanismem. Na povrchu katody dochází nejprve k deprotonizaci H_3O^+ iontu, následně k redukci hydridotvorného prvku a poté ke vzájemné reakci přes řadu meziproduktů k výslednému hydridu.

Posledním krokem je uvolnění hydridu z povrchu katody, který je usnadněn průtokem nosného plynu [3].

Mechanismus elektrochemického generování přechodných a ušlechtilých kovů nebyl zatím v žádné práci prezentován a není tak plně objasněn. Oproti tomu byly chemickým generováním úspěšně generovány některé přechodné a ušlechtilé kovy [42]. Forma těchto těkavých specií vygenerovaných redukcí s tetrahydroboritanem není přesně známa. Domnělým mechanismem je vícekrokový proces, kdy vznikají nestabilní komplexy hydridu daného kovu. Znamé jsou až výsledné produkty, kterými jsou zredukované kovy či jejich boridy [5]. Experimenty s chemickým generováním stříbra byla stanovena i forma těkavé sloučeniny, kterou byly nanočástice [43]. Zároveň bylo dokázáno, že k atomizaci vznikajících nanočástic lze použít klasický křemenný atomizátor.

2.7 Účinnost generování těkavých sloučenin

Účinnost chemického generování těkavých sloučenin se liší pro jak způsoby jejich generování, tak pro samotné analyty. Při generování těkavých sloučenin dochází minimálně k dvěma procesům, které lze shrnout do uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny

z roztoku do plynné fáze a její následný transport nosným plynem k atomizátoru. Účinnost generování lze tedy shrnout v podobě rovnice [3]:

$$\varepsilon_{VG} = \varepsilon_R \cdot \varepsilon_T \quad (2.4)$$

kde ε_{VG} značí účinnost generování těkavé sloučeniny, ε_R účinnost uvolnění těkavé sloučeniny a ε_T účinnost transportu těkavé sloučeniny k atomizátoru. Účinnost uvolnění těkavé sloučeniny lze dále rozepsat na účinnost konverze analytu na těkavou specii ε_C a účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z kapalné do plynné fáze ε_P .

$$\varepsilon_R = \varepsilon_C \cdot \varepsilon_P \quad (2.5)$$

V případě použití kolekční techniky je třeba zavést i účinnost kolekce ε_{COL} a účinnost transportu z kolekčního zařízení ε_{CTR} [4]. Výsledná účinnost se tedy dá zapsat ve tvaru rovnice:

$$\varepsilon_{VG} = \varepsilon_C \cdot \varepsilon_P \cdot \varepsilon_T \cdot \varepsilon_{COL} \cdot \varepsilon_{CTR} \quad (2.6)$$

Účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu při elektrochemickém generování se dá zjistit čtyřmi způsoby.

Prvním způsobem je proměření frakce analytu (hydridotvorného prvku) v odpadním roztoku prošlého elektrolytickou celou. Účinnost generování je poté dána vztahem [3, 9]:

$$\varepsilon_{EcHG} = (c_0 - c_1) \cdot Q \cdot f / c_0 \quad (2.7)$$

kde c_0 je původní koncentrace analytu, c_1 koncentrace analytu v odpadu, Q je průtoková rychlost katolytu a f je faktor ředění. Hodnota koncentrace analytu v odpadním roztoku může být stanovena například pomocí chemického generování, pro které se předpokládá účinnost 100 %, avšak nezohledňuje ztráty přenosem vzniklé těkavé sloučeniny.

Druhým způsobem je spojení *in situ* záchytu v grafitové kyvetě těkavých sloučenin z elektrochemického generování a jejich následná atomizace a detekce v atomovém absorpčním spektrometru [4, 27]. Při této metodě se porovnávají integrované signály analytu zachyceného jako hydrid a stejného množství analytu přímo naneseného na povrch kyvety. Jelikož je pro většinu hydridů (a některých přechodných a ušlechtilých kovů, jmenovitě stříbra [44]) účinnost záchytu na povrchu atomizátoru

téměř 100 %, dá se takto vyjádřená účinnost považovat za účinnost elektrochemického generování [3].

Třetí způsob je porovnání kalibračních závislostí chemického a elektrochemického generování hydridu, jelikož se předpokládá účinnost 100 % při chemickém generování hydridů. Generování musí probíhat za stejných experimentálních podmínek.

Čtvrtým způsobem je výpočet účinnosti na základě látkové bilance při generování s radioizotopem analytu [26, 43]. V tomto případě se porovnává aktivita naměřená u těkavé sloučeniny, která byla zachycena na filtru z aktivního uhlí u výstupu ze separátoru fází s aktivitou roztoku, ze kterého byla těkavá sloučenina generována. Proměřením aktivity jednotlivých částí rozebrané aparatury lze určit i ztráty adsorpcí na její povrch při transportu těkavé sloučeniny.

2.8 Generování těkavých sloučenin zlata

Pro elektrochemické generování těkavých sloučenin zlata nebyly publikovány zatím žádné práce. Zároveň nebyl objasněn mechanismus samotného elektrochemického generování. Spíše byl studován vliv zlata jako interferentu jak při elektrochemickém generování hydridů [45], tak při chemickém generování [46].

Naopak o chemickém generování zlata (a jiných přechodných a ušlechtilých kovů) bylo publikováno mnoho prací [5, 47–52]. Přesto však není mechanismus generování těkavých sloučenin zlata přesně znám. Jednou z navrhovaných forem vznikajících těkavých sloučenin zlata mohou být nanočástice, jako je tomu v případě stříbra [43]. Tyto nanočástice byly experimenty následně potvrzeny [49].

Jelikož účinnost generování těkavých sloučenin těchto přechodných a ušlechtilých kovů se pohybuje v rozmezí do maximálně 30 % [4], bývají při chemickém generování použity různé druhy látek pro zvýšení této účinnosti. Pro dosažení nízkých limitů detekce bývá generování těkavých sloučenin zlata spojeno s jejich zachytem na povrchu grafitové kyvety ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií [49, 50].

První techniku chemického generování pomocí injekční průtokové analýzy pro stanovení stopových množství zlata navrhli a použili autoři Du a Xu, kteří zároveň do reakční směsi přidali malé množství diethyldithiokarbamátu sodného (DDTC) pro zvýšení účinnosti [47]. Ve spojení s křemenným atomizátorem a atomovou absorpční

spektrometrií se podařilo dosáhnout detekčního limitu 24 ng.ml^{-1} a limitu stanovitelnosti $0,2 - 2,0 \text{ mg.l}^{-1}$.

Použitím injekčního průtokového systému s kolekcí in situ na grafitové kyvetě a následné termické atomizaci s detekcí AAS byl dosažen limit detekce $0,8 \text{ ng.ml}^{-1}$ [50]. V tomto případě byl vnitřní povrch reakční cívky a separátorů fází kondicionován protékajícím roztokem obsahující malé množství Pd(II), DDTC a tetrahydroboritanu sodného.

Technikou chemického generování průtokovou injekční s detekcí AAS a křemenným atomizátorem za použití roztoku THB obohaceného o tetraethylboritan sodný (NaBEt_4) bylo dosaženo limitu detekce $2,8 \text{ ng.ml}^{-1}$ [51]. Porovnáním s generováním se samotným roztokem NaBH_4 bylo zjištěno osmi až desetinásobné navýšení signálu.

Změnou AAS detektoru za nedisperzní atomovou fluorescenci a přidavku DDTC a redukcí pomocí KBH_4 byl limit detekce snížen až na $0,23 \text{ ng.ml}^{-1}$ [48].

Bylo experimentováno i s průtokovým injekčním generováním s on-line atomizací v multiatomizátoru a detekcí AAS, kdy byly součástí reakční směsi přidavky DDTC a roztoky Antifoamu B a Tritonu X-100 o nízkých koncentracích [49], přičemž byl získán limit detekce 17 ng.ml^{-1} . U alternativní techniky in situ kolekce GF-AAS byl limit detekce $3,0 \text{ ng.ml}^{-1}$. Stejný kolektiv autorů poté objevil pomocí elektronového transmisního mikroskopu, že dochází k transportu nanočástic zlata o velikostech do 10 nm z generátoru nosným plynem.

Ve snaze nadále zvýšit účinnost chemického generování těkavých sloučenin zlata bylo experimentováno i s přidavky Lewisových kyselin [52], u kterých byl zjištěn podobný vliv jako u DDTC, a také i s iontovými roztoky za pokojové teploty (RTIL) [53].

3 Experimentální část

3.1 Použité přístroje

Pro měření byly použity následující přístroje a materiál:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 (Unicam, Velká Británie) s deuteriovou korekcí pozadí
- AAspektrometr AAS 3 (Zeiss-Jena, Německo)
- čítač ionizujícího záření Wizard 1470 (Perkin Elmer, USA)
- autoradiograf BAS 5000 (Fujifilm, Japonsko)
- Agilent 7700 Series ICP-MS (Agilent, USA)
- Au výbojka s dutou katodou, napájecí proud 12 mA, vlnová délka pro stanovení zlata $\lambda_{\text{Au}} = 242,8 \text{ nm}$, šířka spektrálního intervalu 0,5 nm (Variant Techtron, Rakousko)
- křemenný atomizátor tvaru „T“ (atomizační rameno délky 170 mm s vnitřním průměrem 12 mm a střední zúžená část délky 60 mm s vnitřním průměrem 2,0 mm) vyhřívaný v odporové pínce (RMI, Česká republika)
- elektronické průtokoměry (Cole-Parmer, USA) pro měření průtokové rychlosti nosného plynu, rozsahy 0-500 a 0-1000 ml min⁻¹
- programovatelné osmikanálové peristaltické pumpy MasterFlex® L/S (Cole-Parmer, USA)
- čerpací a spojovací hadičky TYGON® o různých vnitřních průměrech
- PTFE spojovací hadičky TYGON® minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- skleněný separátor fází s nuceným odtahem vlastní výroby
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 (American Reliance, USA) s maximálním nastavením proudu 3,0 A a maximálním nastavením napětí 30,0 V
- nafionová membrána NAFION® 117 tloušťka 0,18 mm (Aldrich, USA)

3.2 Použité chemikálie

Pracovní roztoky zlata byly připravovány ze standardního roztoku zlata o koncentraci $0,999 \pm 0,005 \text{ g.dm}^{-3}$ (Merck, Německo).

Pro přípravu elektrolytů byly použity zásobní roztoky kyseliny chlorovodíkové, sírové a dusičné čistoty Suprapure (Merck, Německo) a zásobní roztoky chloridu sodného, síranu sodného, dusičnanu draselného, uhličitanu sodného připravené z pevných chemikálií čistoty p.a. (Lach-ner, Česká Republika).

Jako reakční činidla přidávané do aparatury byly použity diethyldithiokarbamat sodný (Lach-ner, Česká Republika) a roztoky TRITON X-100 a Antifoam B (obojí Sigma-Aldrich, USA).

Pro ředění roztoků byla použita deionizovaná voda ze zařízení Milli QPLUS (Millipore, USA).

Jako nosný plyn byl použit argon čistoty 99,998 % (Linde, Praha).

Příprava radioaktivního izotopu zlata pro radioexperimenty

Radionuklidy 198 , ^{199}Au o vysoké specifické aktivitě byly připraveny bombardováním nuklidu ^{197}Au ve formě zlatého drátku JCM 72L o průměru 0,5 mm o maximální koncentraci nečistot $15 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Johnson Matthey Chemicals Ltd., Velká Británie) vysokým tokem neutronů v jádru výzkumném reaktoru (LRV-15 Ústav jaderného výzkumu v Řeži, Česká Republika) o tepelném výkonu 9,5 MW. Vlivem velkého průřezu zachytného terčíku dochází za výše zmíněných podmínek jak ke tvorbě radionuklidu ^{198}Au (poločas rozpadu 2,7 dne), tak i ke tvorbě radionuklidu ^{199}Au (poločas rozpadu 3,14 dne). Takto připravený radionuklid ^{198}Au má po ukončení ozařování specifickou aktivitu $7 \text{ MBq} \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

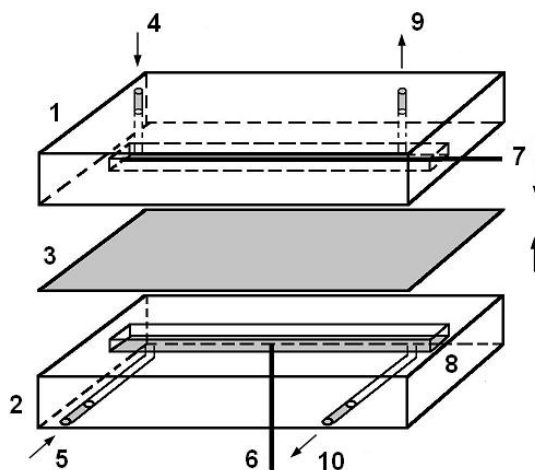
Roztok radioizotopu ^{198}Au byl připraven tak, že obsah ampulky s ozařovaným zlatem byl vyloužen lučavkou královskou. Vzniklý roztok byl odpařen a k odparku byla opět přidána lučavka královská. Po dalším odpařování byla k získanému odparku přidána kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Takto připravený roztok byl použit pro radioexperimenty.

3.3 Použité elektrolytické cely

V této experimentální práci byly pro studium možností zvýšení citlivosti stanovení zlata metodou elektrochemického generování těkavých specií použity dvě elektrolytické cely – klasická tenkovrstvá membránová cela a nově zkonstruovaná bezmembránová cela.

3.3.1 Tenkovrstvá membránová elektrolytická cela

Prvním typem použité cely byla klasická elektrolytická membránová cela s nafionovou membránou, která se využívá pro elektrochemické generování hydridů příslušných hydridotvorných prvků. Cela se skládá z dvou teflonových bloků o délce 80 mm, šířce 40 mm a výšce 12 mm. Na přilehlých stranách obou bloků jsou vyvrtány elektrodové prostory o délce 50 mm, šířce 6,0 mm a hloubce 4,5 mm. Na obou koncích elektrodových prostor jsou vyvrtány otvory pro přívod a odvod elektrolytů a u přívodů jsou taktéž vyvrtány otvory pro uchycení elektrod. Mezi katodovou a anodovou část cely je vložena nafionová membrána, která je uchycena v těsnícím materiálu. Oba teflonové bloky jsou drženy pohromadě pomocí čtyř mosazných šroubů. Schéma tenkovrstvé membránové cely je uvedeno na Obr. 3.1 (pro přehlednost jsou vynechány spojovací šrouby).



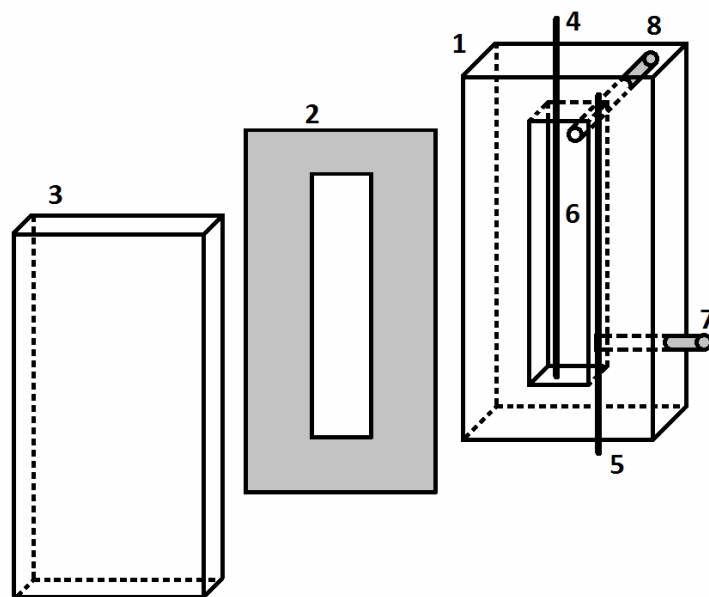
Obr. 3.1 Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela s membránou [24]

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – anoda, 7 – katoda, 8 – anodový prostor, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu

3.3.2 Bezmembránová elektrolytická cela

Druhým použitým typem elektrolytické cely byla elektrolytická bezmembránová cela, jejíž náčrt je na Obr. 3.2. Tato cela byla vyrobena z bloku teflonu o výšce 12 mm, délce 70 mm a šířce 30 mm. Do tohoto bloku byl vyvrtán elektrodový prostor ve formě kanálku o délce 50 mm, šířce 5,0 mm a hloubce 3,0 mm. Rozměry

elektrodového prostoru byly zvoleny podobné jako u membránové cely. Tyto rozměry nebyly nijak optimalizovány ani nebyly cíleny na miniaturizaci reakčního prostoru. Uprostřed tohoto reakčního prostoru byly ponechány dva miniaturní výstupy teflonu, jejichž účelem bylo zamezení případnému kontaktu elektrod. Na opačných stranách elektrodového prostoru byly vyvrtány otvory pro přívod a odvod kapalné a plynné fáze. Zároveň byly v této cele vyvrtány otvory pro zasazení příslušných elektrod do elektrodového prostoru. Tyto elektrody byly vyvedeny ven z cely, kde byly navinuty na pomocné kontakty vyrobené z měděného na protilehlých koncích elektrolytické cely. Elektrody byly usazeny na místě pomocí dvousložkového tmelu, který zároveň celu utěsnil. Obě elektrody byly zhotoveny z platinového drátku o průměru 0,5 mm a délce 50 mm. Kryt takto osazené elektrolytické cely byl zhotoven z bloku plexiskla o tloušťce 4,0 mm, pro možnost pozorování dějů probíhajících na elektrodách. Pro utěsnění cely bylo použito teflonového těsnění o rozměrech shodných s rozměry elektrolytické cely s výřezem pro elektrodový prostor. Cella byla držena pohromadě šesti mosaznými šrouby o průměru 5,0 mm.



Obr. 3.2 Bezmembránová elektrolytická cela

1 – blok s elektrodami, 2 – těsnění, 3 – kryt cely, 4 – katoda, 5 – anoda, 6 – elektrodový prostor, 7 – přívod elektrolytů, 8 – odvod k separátoru fází

Pro zajištění lepší vodivosti mezi elektrodami a snadnějšího odvodu plyných produktů elektrolýzy byl sklon elektrolytické cely v aparatuře nastaven na přibližně 60°. Elektrolyt byl zaváděn pomocí peristaltického čerpadla přívodním otvorem ve spodní části cely a produkty elektrolýzy včetně kapalného nezreagovaného elektrolytu byly odváděny horním otvorem do separátoru fází.

3.3.3 Materiály elektrod

Volba materiálu katody je jedním z nejdůležitějších prvků při konstruování elektrolytické cely. V uvedených experimentech s membránovou elektrolytickou celou byla katoda zhotovena postupně ze dvou různých materiálů.

Jako první materiál pro katodu tenkovrstvé membránové elektrolytické cely byl zvolen olověný drátek čistoty 99,997 % o průměru 1,0 mm a délce 50 mm (Goodfellow, Velká Británie). Druhým materiálem katody byl zvolen měděný drátek o čistotě 99,97 % o průměru 1,0 mm a délce 50 mm (Goodfellow, Velká Británie).

Pro bezmembránovou elektrolytickou celu byl jako katodový materiál použit platinový drátek o čistotě 99,99 %, průměru 0,5 mm a délce 50 mm (Safina, Vestec u Prahy). Tento stejný materiál byl použit také pro tvorbu všech anod u obou typů elektrolytických cel.

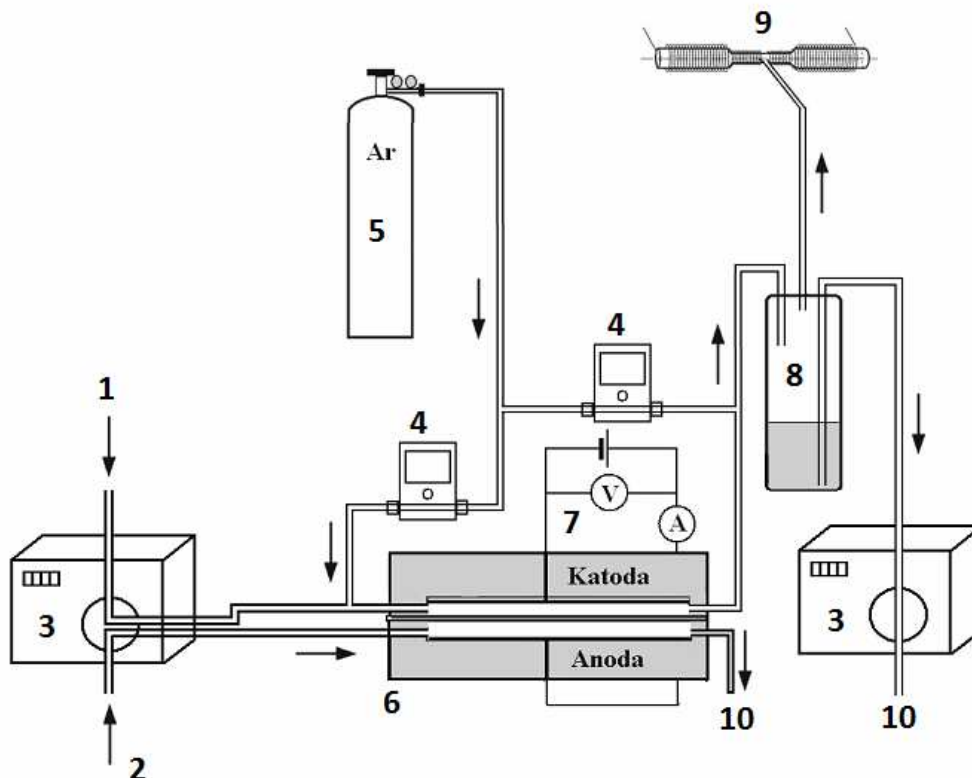
3.4 Aparatura pro kontinuální generování

Pro účely studia možností zvýšení citlivosti stanovení zlata metodou elektrochemického generování těkavých specií byla použita aparatura umožňující kontinuální průtokovou analýzu (viz Obr. 3.3).

Detekce AAS

Tygonovými hadičkami o zvoleném průměru jsou nasávány elektrolyty pomocí peristaltické pumpy do elektrolytické cely. Ze zdroje stejnosměrného napětí je vodiči veden elektrický proud k elektrodám, na kterých probíhají příslušné děje. Z tlakové lahve je přiváděn nosný plyn argon, který je zaváděn před elektrolytickou celu do proudu katolytu a zároveň za elektrolytickou celu před separátor fází. V separátoru fází je oddělena kapalná fáze, která je peristaltickou pumpou odváděna do odpadu a plynná fáze je vedena nosným plynem do křemenného atomizátoru v elektricky vyhřívané pícce. Atomizátorem prochází optická osa atomového absorpčního spektrometru se

zapojenou výbojkou s dutou katodou pro stanovení zlata. Schéma aparatury je znázorněno na Obr. 3.3.



Obr. 3.3 Schéma aparatury pro kontinuální generování [3]

1 – přívod katolytu a vzorku, 2 – přívod anolytu, 3 – peristaltické čerpadlo,
4 – elektronický průtokoměr, 5 – tlaková láhev s nosným plynem, 6 – elektrolytická cela,
7 – zdroj stejnosměrného napětí, 8 – separátor fází, 9 – křemenný atomizátor,
10 – odpad

Detekce ICP-MS

Při studiu možností zvýšení citlivosti elektrochemického generování těkavých specií zlata byla využita i možnost detekce pomocí ICP-MS. Pro tyto experimenty byla použita membránová elektrolytická cela. Zapojení aparatury bylo obdobné jako při detekci pomocí atomového absorpčního spektrometru. Takto sestavená aparatura byla napojena co nejkratší hadičkou vedoucím ze separátoru fáze do zmlžovače přístroje ICP-MS. Ve zmlžovači dochází k vytvoření aerosolu, který je nosným plynem veden do plazmového hořáku, kde vznikají nabitě částice analyzovaného prvku. Ty jsou poté

vedeny přes přechodové komory, udržující v aparatuře velmi nízký tlak, ke kvadrupólovému analyzátoru a následně k detektoru.

3.5 Postup práce

Experimenty s olověnou katodou

Jako první bylo ke studiu zvýšení citlivosti stanovení zlata pomocí elektrochemického generování jeho specíe experimentováno s membránovou celou s olověnou katodou. Nastavení výchozích podmínek bylo převzato z předchozích prací [54]. Naměřené hodnoty výchozích signálů byly použity pro srovnání všech dalších naměřených signálů.

Pro olověnou katodu byla proměřena za uvedených optimálních podmínek kalibrační závislost a z ní a dalších experimentů byly zjištěny limit detekce a limit stanovitelnosti, citlivost a opakovatelnost.

Poslední experimenty s olověnou katodou zahrnovaly pokusy o optimalizaci koncentrace anolytu pro lepší vodivé spojení v elektrolytické cele a také bylo experimentováno s různými druhy katolytů, zahrnující roztoky kyselin a některých solí.

Experimenty s měděnou katodou

Po experimentech s olověnou katodou byla tato katoda v elektrolytické membránové cele nahrazena katodou z mědi. S touto elektrodou byla provedena optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu, kde bylo experimentováno s jeho zaváděním jak před samotnou elektrolytickou celu, tak i za celu před separátor pro usnadnění uvolnění těkavé specíe zlata z kapalné fáze do plynné a následně různé kombinace průtokových rychlostí nosného plynu zaváděného před i za celu.

Pro všechny další experimenty s membránovou elektrolytickou celou byla ponechána v cele měděná katoda, případně vyměněna za novou po jejím znehodnocení.

Vliv reakčních činidel

U membránové elektrolytické cely bylo pro zvýšení citlivosti stanovení zlata experimentováno i s přísávkou několika reakčních činidel: DDTC, Antifoam B a Triton X-100. Tyto látky byly přidávány buď přímo do roztoku obsahující analyt, nebo byly

případně zaváděny do aparatury peristaltickým čerpadlem pomocí vlastního přívodu v různém zapojení.

Následně byla proměřena kalibrační závislost při přidání Antifoamu B a změřena a vypočítána opakovatelnost, citlivost, limit detekce a limit stanovitelnosti při jeho zavádění do aparatury, u něžž byl zjištěn největší vliv na dosaženou citlivost.

Studium účinnosti generování pomocí F-AAS

Prvním způsobem pro zjištění účinnosti generování těkavých specií zlata byly experimenty provedené na atomovém absorpčním spektrometru s plamenovou atomizací. Tyto experimenty měly za úkol prozkoumat a porovnat podíl zbytkového obsahu zlata v odpadu ze vzorku, který prošel generační celou.

V předem zvolených časových úsecích generování byl jímán kapalný produkt z odpadní hadičky separátoru fází do popsaných plastových lahvíček. Obsahy lahvíček byly následně analyzovány na atomovém absorpčním spektrometru s kyslíko-acetylenovým plamenem.

Účinnost generování byla spočtena jako procentuální podíl rozdílu koncentrací zlata v odpadním roztoku ze separátoru a v analyzovaném roztoku, který neprošel generováním.

Tento způsob zjištění účinnosti byl proveden pro obě elektrolytické cely. Pro membránovou elektrolytickou celu byl experiment proveden dvakrát, přičemž podruhé byl proveden s kompletně vyčištěnou celou s vloženou novou nafionovou membránou.

Experimenty s atomizátorem

Ke zjištění optimální teploty pro atomizaci těkavých specií zlata bylo experimentováno s nastavením atomizační teploty křemenného atomizátoru. Postupně byly provedeny experimenty se studeným atomizátorem a proměřen vliv signálu na vzrůstající teplotě křemenného atomizátoru. Pro tyto experimenty byla použita tenkovrstvá membránová generační cela a absorpční spektrometr byl vynulován při zavádění samotných elektrolytů.

Před opakování experimentu byla cela vyčištěna a použita nová nafionová membrána s novým těsněním.

Experimenty s bezmembránovou elektrolytickou celou

Po experimentech s atomizátorem byla aparatura rozebrána a místo tenkovrstvé membránové elektrolytické cely byla nainstalována nově zkonstruovaná bezmembránová elektrolytická cela. Na vyzkoušení odezvy sestrojené cely byly použity pracovní podmínky převzaté z experimentů s celou membránovou. Jako základní elektrolyt byla použita kyselina sírová, která byla poté vyměněna za kyselinu dusičnou. Následně byla provedena optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu, hodnoty generačního proudu, průtoková rychlost elektrolytu a nakonec koncentrace elektrolytu.

Stejně jako v případě membránové elektrolytické cely byly i u bezmembránové elektrolytické cely provedeny experimenty s přísadami DDTC, Antifoam B a Triton X-100. Opět bylo experimentováno se zaváděním těchto látek do různých částí aparatury. Nejdříve za elektrolytickou celu a před separátor fází a poté i před samotnou generační celu.

U této elektrolytické cely byla proměřena i kalibrační závislost a opakovatelnost, tentokrát již bez přísad jiných látek. Byl také zjištěn limit detekce a limit stanovitelnosti při různých podmínkách a dosažená citlivost stanovení.

Jedním z dalších experimentů byl i experiment s vložením buničiny o různé hustotě jako filtru mezi separátor a přívodní rameno a pozorování vlivu na signál.

Posledním experimentem s membránovou celou bylo studium účinnosti generování těžkých specií zlata pomocí plamenového atomového absorpčního spektrometru. Postup a časové intervaly při odebírání odpadního produktu generování byly obdobné jako u membránové cely pro jejich porovnání. Také byl proměřen výluh z vatičky použité při předchozím experimentu pro zjištění, zdali se na ni zachytávají specie zlata.

Radioexperimenty

Dalším způsobem pro zjištění účinnosti generování bylo využití radioexperimentů s radioaktivním izotopem zlata ^{198}Au o dané specifické aktivitě. Malé množství takto značeného izotopu bylo přidáno k roztoku analytu a bylo provedeno generování podle optimálních podmínek. Pro tyto experimenty byla využita membránová elektrolytická cela s novou nafionovou membránou. Aparatura byla

sestavena obdobně jako při normálním generování s tím rozdílem, že výstup ze separátoru fází byl místo na atomizátor napojen na trubici s dvěma filtry plněnými aktivním uhlím pro zachyt generovaných těkavých specií zlata.

Po ukončení generování byla proměřena aktivita v kolonkách s filtry, výluzích a stěrech z různých částí aparatury (separátoru, katodové části elektrolytické cely, nafionové membrány, různých spojek a těsnění), katody, přívodních a odpadních hadičkách, a také samotný odpadní roztok ze separátoru fází. Z takto naměřených aktivit bylo zjištěno, jak velká část z nadávkovaného množství radioaktivně značeného zlata přechází do plynné fáze a zachycuje se na kolonkách, případně jaká část se zachytává na povrchu aparatury či přechází do odpadu.

Nakonec byla provedena autoradiografie katodové a anodové části elektrolytické cely na fotografickém papíře a následně i samotné měděné katody. Na fotografickou desku byly položeny obě části elektrolytické cely a byla provedena hodinová expozice na zatemněném místě. Po hodině byla takto exponovaná fotografická deska naskenována a převedena do elektronické podoby. Totéž bylo provedeno pro měděnou katodu, u které byla doba expozice kvůli předpokládané vyšší aktivitě pouze deset minut.

Generování s detekcí ICP-MS

Posledním experimentem s elektrochemickým generováním těkavých specií zlata bylo generování s detekcí pomocí přístroje ICP-MS. Analyzovanou částicí byl izotop zlata ^{197}Au , který nám zaručil vysokou citlivost při použití kvadrupólového analyzátoru.

Ke zjištění přibližné hodnoty signálu a celkové odezvy detektoru byl použit roztok zlata o nízké koncentraci ve dvouprocentní kyselině dusičné, který byl analyzován pouze nástřikem do zmlžovače bez předchozího generování. Pro experimenty s generováním byla opět využita membránová elektrolytická cela s novou nafionovou membránou.

Optimální pracovní podmínky při generování byly použity z předchozích experimentů a nebyly pro přístroj nijak optimalizovány, upravena byla pouze průtoková rychlost argonu vedeného do hlavičky plazmového výboje, aby byly zachovány jeho optimální parametry.

První byl proměřen pracovní roztok zředěné kyseliny dusičné a následně byl proměřen i signál při čerpání samotných elektrolytů jak se zapnutým, tak s vypnutým elektrickým proudem. Poté byla proměřena kalibrační závislost stanovení zlata. Dále bylo experimentováno i s vypnutím a zapnutím elektrického proudu v průběhu generování, kde byl pozorován nárůst signálu a změnou integračního času. Nakonec bylo experimentováno i s přidáním filtru mezi separátor fází a zmlžovač pro záchyt generovaných specií zlata.

4 Výsledková část a diskuse

4.1 Membránová elektrolytická cela

Jak již bylo řečeno v minulé kapitole, první experimenty za účelem zvýšení citlivosti stanovení zlata elektrochemickým generováním těkavé specie byly provedeny s využitím elektrolytické cely obsahující iontově výměnnou nafionovou membránu. U této elektrolytické cely byly testovány různé materiály katody. Dále bylo experimentováno se zaváděním různých reakčních činidel do experimentální aparatury, atomizační teplotou aj. V případě této elektrolytické cely byla také měřena účinnost převodu těkavé specie zlata z kapalně do plynné fáze pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie, a dále i celková účinnost generování těkavé specie zlata pomocí radioexperimentů i pomocí spojení elektrochemického generování s detekcí ICP-MS.

4.1.1 Experimenty s olověnou katodou

Pro získání výchozí hodnoty signálu pro pozdější srovnání s experimenty na zvýšení citlivosti stanovení zlata metodou elektrochemického generování těkavých specií, byla použita tenkovrstvá elektrolytická membránová cela s následujícími parametry: olověnou katodu ve tvaru drátku o průměru 1,0 mm a délce 50 mm, průtok nosného plynu (argonu) byl nastaven na $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Nosný plyn byl zaváděn před elektrolytickou celou, průtoková rychlost obou elektrolytů byla $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, generační proud byl nastaven na 1,5 A a atomizátor byl vyhříván na atomizační teplotu 950°C . Jako anolyt byla použita kyselina sírová, jako katolyt kyselina chlorovodíková, obojí o shodné koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

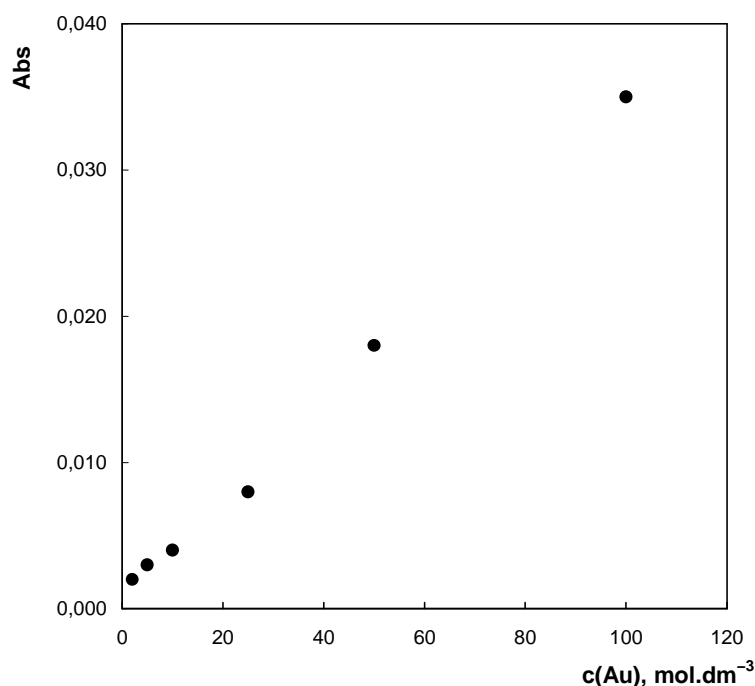
Analýza byla provedena tak, že byl po dobu 20 sekund nasáván vzorek sestávající se z roztoku zlata o koncentraci $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ připraveném v $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselině chlorovodíkové pomocí hadičky pro katolyt. Při této kontinuální průtokové analýze bylo dosaženo ustáleného stavu signálu, který měl hodnotu 0,040 absorpčních jednotek. Tento signál byl následně používán jako kontrola před a po každé sérii měření.

Za použití těchto podmínek byla proměřena kalibrační závislost generování těkavé specie zlata v koncentračním rozmezí od $2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ do $200 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, poté byl ze

záznamu signálu základní linie vypočítán limit detekce a limit stanovitelnosti a nakonec byla spočítána opakovatelnost.

4.1.1.1 Kalibrační závislost

Za výše uvedených převzatých podmínek byla technikou EcVSG při použití membránové elektrolytické cely s katodou z olova sestrojena kalibrační závislost stanovení zlata. Tato závislost byla proměřena pomocí sady roztoků o koncentracích zlata 2,0; 5,0; 10, 25, 50, 100 a 200 mg.dm^{-3} za stejných podmínek použitých při záznamu samotného výchozího signálu. Naměřená závislost je graficky vyvedena na Obr. 4.1. Nebude-li v textu uvedeno jinak, ve všech případech byla používána atomizační teplota 950 °C.



Obr. 4.1 Lineární úsek kalibrační závislosti stanovení zlata pomocí techniky EcG při použití olověné katody

$$v_{Ar} = 150 \text{ ml.min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, I_g = 1,5 \text{ A}, c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}, c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

4.1.1.2 Charakteristiky stanovení

Pro výpočet limitu detekce a limitu stanovitelnosti byl zaznamenán signál základní linie při čerpání samotných elektrolytů a spuštěné elektrolýze. Z takto

naměřeného signálu byla spočtena směrodatná odchylka z deseti odečtených hodnot signálu, která byla následně použita k výpočtu příslušných limitů. Opakovatelnost byla získána výpočtem z deseti opakovaných měření signálu pro roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} ze směrodatné odchylky a průměru naměřených hodnot.

Získané vypočtené charakteristiky generování při použití olověné katody jsou shrnuty v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Parametry stanovení zlata technikou EcG s olověnou katodou

Parametr	Hodnota
Limit detekce [mg.dm^{-3}]	2,3
Limit stanovitelnosti [mg.dm^{-3}]	7,5
Opakovatelnost [%]	6,0
Citlivost [$\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$]	$4,0 \cdot 10^{-4}$
Koeficient linearity	0,9948
Lineární dynamický rozsah do [mg.dm^{-3}]	100

Z charakteristik uvedených v Tab. 4.1 je patrné, že technika EcVSG s využitím membránové elektrolytické cely s katodou z olova pro stanovení zlata je málo citlivá a pro analytická stanovení se spíše nehodí, a to zejména kvůli vysokým mezím detekce a horší opakovatelnosti stanovení.

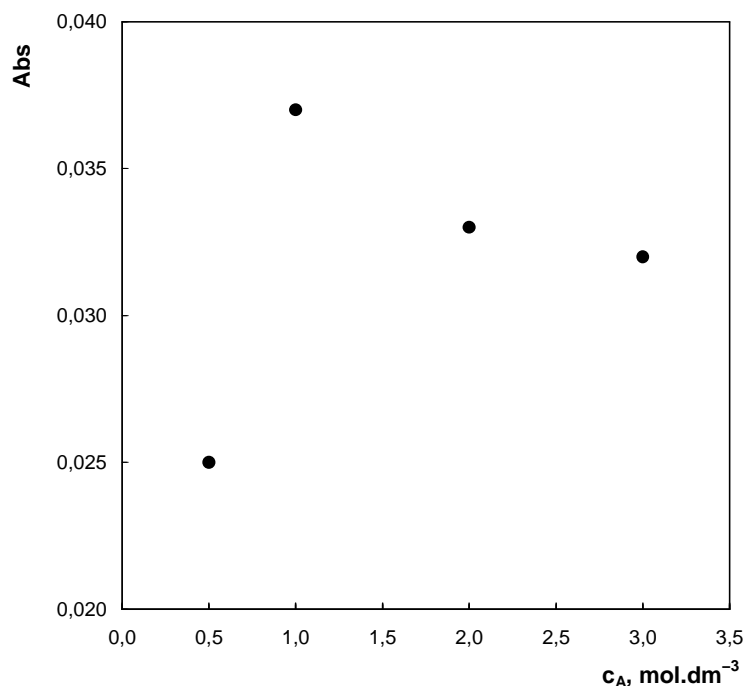
4.1.1.3 Vliv koncentrace anolytu

Jelikož obecně velký vliv na dosaženou citlivost stanovení analytu technikou EcG má i výběr koncentrace vhodného elektrolytu, byla dále pozornost věnována optimalizace obou elektrolytů. Jako první byla optimalizována koncentrace anolytu pro získání lepší vodivosti mezi oběma elektrodami a dosažení vyšší citlivosti stanovení při generování těkavé specíe zlata. Jako základní anolyt byla použita kyselina sírová o výchozí koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ s ohledem na dosažené výsledky stanovení z předchozích experimentů s EcG.

Celkově byla proměřena závislost absorpčního signálu zlata na pěti různých koncentracích použité kyseliny sírové, a to 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 a $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Hodnota generačního proudu byla nastavena na 1,2 A, jako analyt byl použit roztok zlata o

koncentraci 100 mg.dm^{-3} . Byl sledován jak vliv na samotný signál, tak i na jeho stabilitu v čase a případné kolísání napětí v průběhu generování.

Závislost signálu na koncentraci použitého anolytu je vyvedena na Obr. 4.2.



Obr. 4.2 Naměřená závislost signálu na koncentraci použitého anolytu

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 150 \text{ ml.min}^{-1}, I_g = 1,2 \text{ A}, c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}, c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}, c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Jak je z obrázku patrné, optimální koncentrací pro generování byla původně zvolená koncentrace $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Při měření s kyselinou sírovou o koncentraci $0,1 \text{ mol.dm}^{-3}$ nebylo možné dosáhnout stabilního napětí u použitého modelu zdroje napětí kvůli nedostatečné vodivosti roztoku elektrolytu. Pro ostatní koncentrace elektrolytů byla při spuštění elektrolýzy hodnota napětí rovna přibližně $9,0 \text{ V}$.

4.1.1.4 Vliv různých katolytů

Pro zjištění vlivu různých druhů katolytů na signál a citlivost stanovení bylo pracováno s vybranými roztoky kyselin a solí. Jako katolyty byly použity roztoky elektrolytů, které jsou shrnuty v Tab. 4.2.

U všech elektrolytů získaných rozpuštěním solí byl pro generování nastaven generační proud na 0,5 A pro zamezení případného zničení elektrod či nafionové membrány z důvodu nutnosti vkládání vysokého napětí a přehřívání elektrolytu. Průtokové rychlosti elektrolytů a nosného plynu byly ponechány na 2,5 ml.min⁻¹, respektive 150 ml.min⁻¹.

Tab. 4.2 Použité katolyty a jejich koncentrace

Katolyt	Koncentrace [mol.dm ⁻³]
H ₂ SO ₄	1,0
NaCl	0,5
Na ₂ SO ₄	0,5
KNO ₃	0,5
Na ₂ CO ₃	0,5

Vzorkem byl ve všech případech roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm⁻³ připravený v daném roztoku právě používaného katolytu. Jako anolyt byla ve všech případech použita kyselina sírová o koncentraci 1,0 mol.dm⁻³.

Referenční hodnotou byly naměřené hodnoty signálů při použití kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1,0 mol.dm⁻³.

Kyselina sírová se jako katolyt neosvědčila, jelikož nám poskytovala o polovinu menší signál než kyselina chlorovodíková při generačního proudu 1,2 A a dokonce pětinnový signál při napětí 0,5 A.

Podobně nevhodným elektrolytem byl i roztok dusičnanu draselného, který poskytoval minimální signál, který byl téměř nerozeznatelný od šumu základní linie.

Vhodnějším katolytem se zpočátku zdál být chlorid sodný, který poskytoval až o polovinu vyšší signál v ustáleném stavu, ale se zvyšujícím se počtem měření se zvyšoval také šum a docházelo ke kolísání analytického signálu. Po pročištění aparatury deionizovanou vodou a opětovném zavedení chloridu sodného byl získán analytický signál o shodné výšce, jako bylo dosaženo s kyselinou chlorovodíkovou, avšak s dalšími měřeními signál nadále klesal, přičemž ke konci měření osciloval kolem hodnoty 0,010 absorbance a až do ukončení analýzy nepoklesl na úroveň základní linie. Při opakovaných měřeních nakonec signál poklesl na třetinu původní hodnoty. I přesto,

že elektrolyt obsahující chlorid sodný poskytoval zpočátku nejvyšší zaznamenaný signál (0,065 jednotek absorbance), opakovatelnost měření byla velmi špatná, než aby jej bylo možné dále využívat pro další experimenty.

U síranu sodného byl pozorován podobný úkaz jako v případě chloridu sodného. Zpočátku byla výška získaného signálu podobná signálu získaného u generování s kyselinou chlorovodíkovou, avšak s postupem času a přibývajícím počtem měření signál nekontrolovaně klesal i o polovinu své hodnoty. Nebylo tedy možné dosáhnout při generování konstantní hodnoty signálu.

Posledním použitým katolytem byl roztok uhličitanu sodného, u kterého bylo již od prvotního spuštění generování těžké dosáhnout stabilního neoscilujícího napětí, který sám o sobě byl vyšší až o 4 V při porovnání s ostatními elektrolyty. Tento jev měl za následek velmi kolísavé hodnoty naměřeného signálu a tudíž i velmi špatnou opakovatelnost měření.

Jako optimální katolyt pro generování s olovenou katodou za daných podmínek byl tedy ponechán původní elektrolyt, kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, především kvůli dobré vodivosti a opakovatelnosti.

4.1.2 Experimenty s měděnou katodou

Po neuspokojivých výsledcích s generováním za použití olovené katody (v žádném případě se nepodařilo dosáhnout vyšší citlivosti stanovení zlata pomocí techniky EcVSG s detekcí AAS) byl jako druhý katodový materiál pro experimentování zvolena měď opět ve formě drátku. V důsledku nízkých signálů bylo po výměně elektrody experimentováno se změnou průtokové rychlosti. Jedním z důvodů dosažení nízké citlivosti stanovení byla možnost, že stávající průtoková rychlost argonu není dostatečná k převedení vygenerované specíe zlata do plynné fáze a následnému vedení do atomizátoru.

4.1.2.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

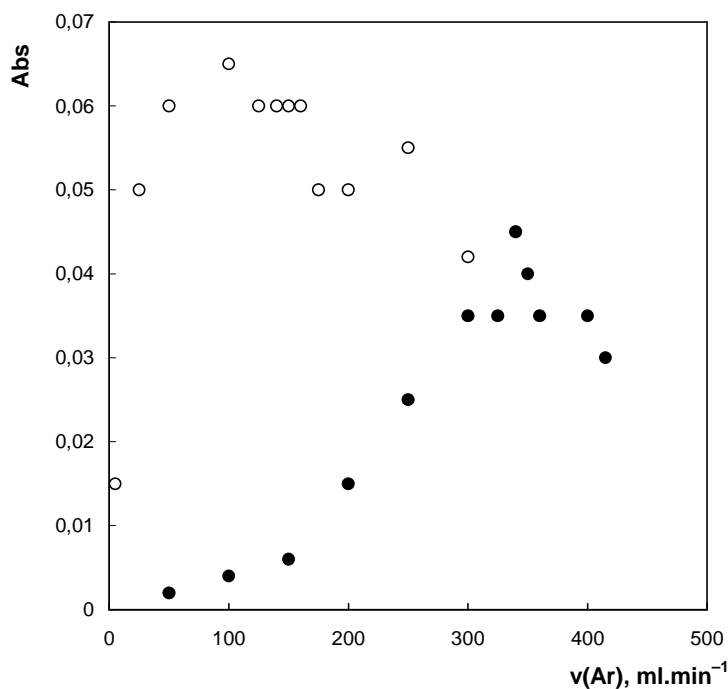
Nejdříve byla provedena optimalizace samotné průtokové rychlosti nosného plynu při zavádění před elektrolytickou celu. Tento způsob usnadňuje uvolnění generované specíe z kapalně do plynné fáze ještě předtím, než se tyto složky oddělí v separátoru fází. Pokud je průtoková rychlost nosného plynu malá, účinnost převedení analytu z kapalně do plynné fáze je nízká. Naopak při velké průtokové rychlosti lze

předpokládat, že dochází k rozředění analytu v optické ose křemenného atomizátoru, čímž opět citlivost stanovení klesá (je získán menší analytický signál).

V prvním měření byly postupně proměřeny hodnoty signálu v rozmezí průtokových rychlostí od 50 ml.min^{-1} do 415 ml.min^{-1} (zpočátku kroky po 50 ml.min^{-1}), kdy již začínal být patrný vliv rozředění volných atomů analytu v optické ose atomizátoru. Na druhé straně je minimální hodnota průtoku nosného plynu limitována potřebou zředit vodík vznikající rychlostí $16,5 \text{ ml.min}^{-1}$ při elektrolýze na katodě za pokojové teploty. Tento vodík se při malých průtokových rychlostech nosného plynu stačí hromadit v aparatuře a dochází k jeho vzplanutí od rozehrátého atomizátoru.

Z naměřené závislosti byla zvolena optimální hodnota 350 ml.min^{-1} , která poskytovala nejvyšší signál. V další fázi optimalizace byla upravena aparatura tak, aby bylo možné zavádět nosný plyn jak před samotnou elektrolytickou celou, tak i za ni před separátor fází. Pomocí dvou na sobě nezávislých elektronických průtokoměrů byla postupně proměřena kombinace průtokových rychlostí se součtem 350 ml.min^{-1} . Ze všech proměřených kombinací byl získán nejvyšší signál kombinací průtokových rychlostí 100 ml.min^{-1} před celou a 250 ml.min^{-1} zaváděných za celou. Pro porovnání jsou obě naměřené závislosti vyvedeny na Obr. 4.3.

Při dalším experimentování s nepatrnými změnami dané kombinace průtokových rychlostí byla objevena vhodnější kombinace průtokových rychlostí nosného plynu. Průtoková rychlost nosného plynu zaváděného před elektrolytickou celou byla ponechána na hodnotě 100 ml.min^{-1} a měněna byla pouze průtoková rychlost před separátorem. Optimální kombinací průtokových rychlostí je zavádění 100 ml.min^{-1} před celou a 150 ml.min^{-1} za celou před separátor.



(● 1. měření, ○ 2. měření)

Obr. 4.3 Naměřené závislosti signálu na průtokové rychlosti nosného plynu

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, I_g = 2,0 \text{ A}, c_{Au} = 100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}, c_K = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_A = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Na Obr. 4.3 jsou pro porovnání naměřené hodnoty absorbancí při zvolených průtokových rychlostech nosného plynu. U prvního měření, kdy byl nosný plyn zaváděn pouze před elektrolytickou celu, je dobře viditelný nárůst analytického signálu s rostoucí průtokovou rychlostí a zároveň i vliv rozředění analytu v atomizátoru při vyšších rychlostech. Druhé měření znázorňuje analytický signál pro kombinace průtoků se součtem $350 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Hodnota průtoku argonu je v tomto případě pouze hodnota zaváděného nosného plynu před elektrolytickou celu. Na základě uvedených výsledků se jeví jako vhodnější způsob zavádět nosný plyn jak před celu, tak i za ni.

4.1.2.2 Vliv atomizační teploty

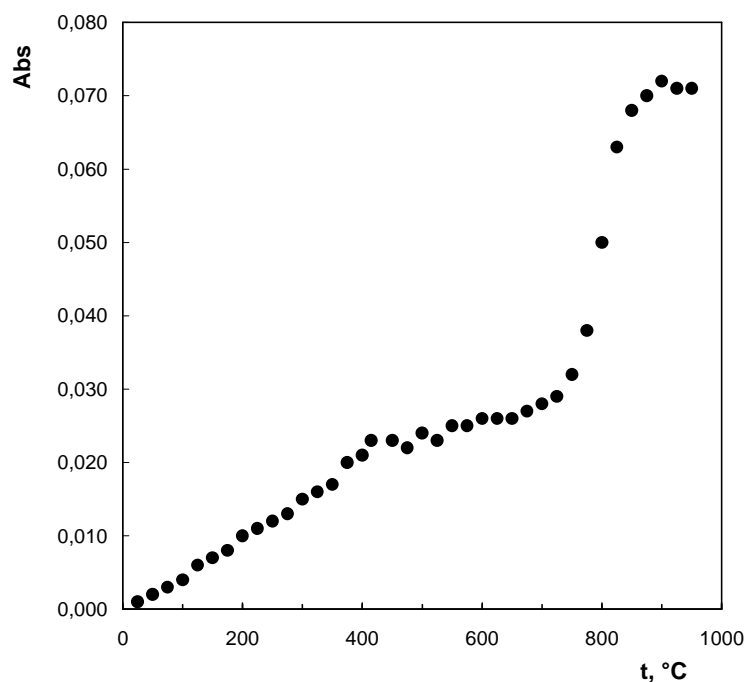
Další provedenou optimalizací bylo zkoumání vlivu atomizační teploty na dosažený signál při stanovení zlata technikou EcVSG.

Nejprve byl proveden experiment, při němž probíhalo měření, kdy byl připojen nevyhřátý atomizátor, tedy atomizační teplota se rovnala pokojové teplotě (přibližně 22°C). Při tomto experimentu byl nasáván roztok zlata o koncentraci $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$

standardním způsobem, ale po ukončení dvacetisekundového nasávání byl do systému na krátkou chvíli (3 s) přidán vzdušný kyslík (shodnou průtokovou rychlostí, jako byla průtoková rychlost elektrolytů). Toto rozšíření způsobu měření signálu bylo zavedeno v souvislosti s obdobnými experimenty v případě stanovení hydridotvorných prvků, kdy bylo pozorováno krátkodobé významné zvýšení signálu. Obdobně jako v případě hydridotvorných prvků bylo i tomto případě očekáváno, že vzdušný kyslík by mohl pomoci vyvázat pravděpodobně adsorbované specie zlata z povrchu křemenného atomizátoru, čím by došlo k prudkému nárůstu signálu a vzniku charakteristického analytického píku. Bohužel se tato domněnka nepotvrdila (pravděpodobně kvůli zatím neznámé odlišné formě specie zlata) a nebylo pozorováno žádné navýšení analytického signálu oproti ustálenému stavu. Poté byl proveden stejný experiment s atomizátorem vyhřátým na 950 °C se stejným výsledkem, kdy nebylo pozorováno žádné navýšení signálu v porovnání s generováním bez zavedení vzdušného kyslíku.

Následně byl zkoumán vliv atomizační teploty na hodnotu získaného signálu. Byl pořízen záznam signálu v závislosti na vzrůstající teplotě odporově vyhřívaného křemenného atomizátoru z pokojové teploty na teplotu 950 °C.

Vynulování spektrometru bylo provedeno se studeným atomizátorem se spuštěnou elektrolýzou při zavádění samotných elektrolytů. Během generování byl pak nasáván hadičkou pro katolyt roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} v příslušném elektrolytu. Naměřená závislost je patrná na Obr. 4.4.



Obr. 4.4 Optimalizace atomizační teploty křemenného atomizátoru

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}, v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}, I_g = 2,0 \text{ A}, c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}, \\ c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}, c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Na Obr. 4.4 je vyvedeno postupné zvyšování signálu se zvyšující se atomizační teplotou, které vykazuje téměř lineární závislost až do teploty přibližně 750 °C, kdy je pak dále pozorován prudký vzestup signálu. Nejvyšší nárůst signálu je pozorován u teplot kolem 900 °C. Při vyšších teplotách se signál již nijak výrazně nezvyšoval a měl tendence slabě oscilovat kolem hodnoty 0,071. Je tedy optimální držet teplotu atomizátoru nad 900 °C.

4.1.3 Přidávky reakčních činidel

Jedním ze způsobů, jak zvýšit citlivost stanovení, je modifikace reakční směsi přidávkou různých reakčních činidel. V případě chemického generování bylo dosaženo pozitivních výsledků za použití Tritonu X-100, Antifoamu a DDTC (taktéž Kupral). U těchto látek bylo zkoumáno, jaký mají vliv na elektrochemické generování těkavé specíe zlata, pokud jsou přidány přímo do roztoku vzorku zlata, či následně nějak ovlivňují roztok prošlý elektrolytickou celou.

4.1.3.1 Triton X-100

Pro zkoumání vlivu Tritonu X-100 na citlivost stanovení byly připraveny tři roztoky do 10ml odměrných baněk tak, aby výsledná koncentrace Tritonu X-100 byla 10, 20 a 40 $\mu\text{l.ml}^{-1}$ a výsledná koncentrace zlata byla 100 $\mu\text{l.dm}^{-3}$. Tyto připravené roztoky byly analyzovány stejným způsobem, jako kontrolní vzorek obsahující pouze zlato o koncentraci 100 mg.dm^{-3} .

Podmínky generování byly shodné s předchozími měřeními: generační proud byl nastaven na 2,0 A, průtoková rychlost elektrolytů byla 2,5 ml.min^{-1} , průtok nosného plynu před elektrolytickou celou byl nastaven na 100 ml.min^{-1} a za celou na 150 ml.min^{-1} , jako katolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci 1,0 mol.dm^{-3} a jako anolyt kyselina sírová o koncentraci 1,0 mol.dm^{-3} .

S takto připravenými roztoky byl při experimentech naměřen signál o 75 % nižší při použití roztoku obsahujícího Triton X-100 o koncentraci 10 $\mu\text{l.ml}^{-1}$, než měl náš kontrolní vzorek. Při použití roztoku obsahujícího 20 $\mu\text{l.ml}^{-1}$ byl potlačen signál až o 90 % oproti kontrolnímu vzorku. Stejná míra potlačení signálu byla získána u měření s koncentrací Tritonu X-100 40 $\mu\text{l.ml}^{-1}$.

Po tomto experimentu byla provedena úprava aparatury tak, aby bylo možné zavádět pomocné roztoky jak před elektrolytickou celou, tak i mezi celou a separátor fází. Tato úprava se sestávala z napojení tygonové hadičky s vlastním peristaltickým čerpadlem buď do proudu elektrolytů vedoucích do elektrolytické cely, nebo byla napojena na přívodní hadičku s nosným plynem. Takto bylo možné nezávisle regulovat průtokovou rychlost zvoleného pomocného roztoku.

S takto upravenou aparaturou bylo provedeno měření se zaváděním Tritonu X-100 ještě před elektrolytickou celou. Byl zaváděn roztok o koncentraci 20 $\mu\text{l.ml}^{-1}$ (připravený v roztoku elektrolytu, aby nedocházelo ke změně vodivosti a kolísání napětí mezi elektrodami) rychlostí 1,0 ml.min^{-1} . Podobně jako v případě přidání Tritonu X-100 přímo do roztoku analytu byl i v tomto případě pozorován pokles signálu. Míra potlačení signálu se při opakovaných měřeních pohybovala mezi 50 a 70 % původního signálu samotného roztoku zlata bez zavádění roztoku Tritonu X-100.

Následně byl zkoumán vliv Tritonu X-100 na roztok zlata, který právě prošel generováním. Předpoklad byl takový, že by Triton X-100 mohl pomoci s uvolněním

těkavé specie zlata z kapalné fáze do plynné, případně ze stěn aparatury, pokud se na ně nějak adsorbuje.

Bylo pracováno postupně s vodnými roztoky Tritonu X-100 o koncentracích $20 \mu\text{l.ml}^{-1}$ a $200 \mu\text{l.ml}^{-1}$ zaváděných různou rychlostí do systému mezi generační celu a separátor. Byly zvoleny tři průtokové rychlosti: 0,5; 1,0; a $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Zavádění těchto roztoků bylo vždy spuštěno na začátku měření a na konci měření bylo čerpání ukončeno.

Při čerpání roztoku Tritonu X-100 o koncentraci $20 \mu\text{l.ml}^{-1}$ byl pozorován mírný pokles signálu (přibližně o pětinu) při průtokové rychlosti $0,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Stejný úbytek signálu byl pozorován při průtokové rychlosti $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$ a následně i u průtokové rychlosti $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Naprosto stejný úbytek signálu byl pozorován pro měření s Tritonem X-100 o koncentraci $200 \mu\text{l.ml}^{-1}$ při stejných průtokových rychlostech. Pokaždé byl pozorován pětinný úbytek signálu.

Závěrem tedy lze říci, že pokud je přidán Triton X-100 přímo do reakční směsi či je zaveden před elektrolytickou celu, dochází k výraznému snížení signálu, které může být způsobeno jeho vlivem na elektrody. Je možné, že dochází k neúčinné depozici zlata na povrch elektrody a tím pádem i nižší účinnosti generování, která má vliv na celkovou citlivost stanovení zlata. Pokud jej zavádíme za elektrolytickou celu, je možné, že namísto usnadnění uvolnění těkavé specie zlata z kapalné do plynné fáze tento proces spíše znesnadňuje.

4.1.3.2 Antifoam B

Další z použitých látek pro zvýšení citlivosti stanovení zlata byl roztok Antifoamu B. Zapojení aparatury a podmínky generování byly ponechány stejné, jako v případě práce s Tritonem X-100. Pro práci byly připraveny 10% a 1% roztok Antifoamu B v roztocích elektrolytu. Pro srovnání byl změřen signál kontrolního vzorku sestávajícího se pouze z roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} v katolytu.

Nejprve byl 10% roztok Antifoamu B zaváděn za elektrolytickou celu rychlostí $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$. V tomto případě byl pozorován čtyřnásobný nárůst signálu oproti předchozímu měření, kdy roztok Antifoamu nebyl zaváděn. Pro kontrolu byl opět změřen signál vzorku zlata bez zavádění roztoku Antifoamu B, který byl shodný jako v případě čerpání roztoku Antifoamu B. Vysoký signál přetrvával i v případě čerpání

deionizované vody přívodní hadičkou pro Antifoam B za elektrolytickou celu a také i po promytí celé aparatury deionizovanou vodou.

Dále bylo experimentováno se zaváděním roztoku Antifoamu B průtokovou rychlostí $1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ do aparatury, kdy byl pozorován jen o něco nižší nárůst signálu, než v případě průtokové rychlosti $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Poté byl zaváděn tentýž roztok průtokovou rychlostí $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, u kterého byl pozorován pouze třínásobný nárůst signálu oproti kontrolnímu vzorku.

Pro vyloučení vzniku paměťového efektu, který mohl vzniknout po zavedení roztoku Antifoamu, bylo provedeno měření bez čerpání vlastního vzorku, při kterém byl naměřen nulový signál. Pro další ověření bylo experimentováno s nižšími koncentracemi roztoku zlata, u kterých bylo také pozorováno zvýšení signálu. Konkrétně bylo pracováno s roztoky zlata o koncentraci $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ a $50 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

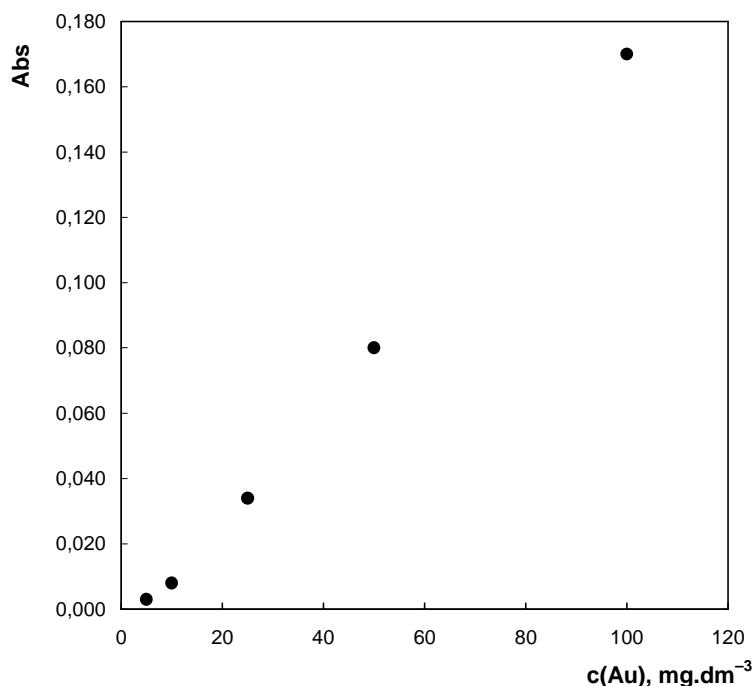
Po vyčištění aparatury bylo také experimentováno se zaváděním 1% roztoku Antifoamu B do aparatury. Zaváděním tohoto roztoku bylo dosaženo až třínásobného zvýšení signálu oproti kontrolnímu vzorku. Při opakovaných experimentech bylo pozorováno dodatečné zvýšení signálu přibližně o 10 % v případě, že před samotným generováním je čerpán roztok Antifoamu B, který není při samotném spuštění generování zaváděn. I v případě, že zavádíme přívodní hadičkou pouze deionizovanou vodu před separátor, je pozorováno stejné přetrvání navýšení signálu, jaké bylo pozorováno u měření s koncentrovanějším roztokem.

Takovéto navýšení signálu může být způsobeno tím, že po zavedení Antifoamu B do systému dojde k modifikaci povrchu aparatury (tvorbě povlaku), který může zabráňovat adsorpci vygenerovaných těkavých specií zlata. Další možností je, že samotný roztok může usnadňovat převod těkavé specie z kapalné do plynné fáze.

Při zavádění Antifoamu B do systému bylo vypořádováno, že nejlepších výsledků je dosaženo u měření, kdy jsou před samotným měřením pokryty stěny aparatury povlakem Antifoamu B, avšak při samotném měření není zaváděn.

I přesto, že bylo dosaženo o něco lepšího výsledku při generování se zaváděním desetiprocentního roztoku Antifoamu B, bylo pro sestavení kalibrační křivky pracováno s jeho jednoprocenním roztokem, který vykazoval o něco konzistentnější hodnoty signálu a lepší opakovatelnost.

Pro elektrochemické generování těkavé specíe zlata za použití 1% Antifoamu B byla sestrojena kalibrační závislost. Pro sestrojení závislosti (na Obr. 4.5) byly použity roztoky zlata o koncentraci 5,0; 10, 25, 50 a 100 $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.



Obr. 4.5 Kalibrační závislost EcVSG zlata při použití 1% Antifoamu B

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, I_g = 2,0 \text{ A}, v_I = 100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{II} = 150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_K = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \\ c_A = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Poté byl pořízen záznam šumu základní linie při generování bez zavedení roztoku vzorku, kterému předcházelo čerpání vodného roztoku 1% Antifoamu B. Z tohoto záznamu byla vypočítána směrodatná odchylka, pomocí které byly vypočítány limit detekce a limit stanovitelnosti. Vypočítané limity a opakovatelnost jsou shrnuty v Tab. 4.3.

Tab. 4.3 Parametry elektrochemického generování při použití 1% Antifoamu B

Parametr	Hodnota
Limit detekce [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]	0,53
Limit stanovitelnosti [$\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$]	1,76
Opakovatelnost [%]	6,47
Citlivost [$\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$]	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Koeficient linearity	0,9993

Jak je z této tabulky patrné, tak při použití 1% Antifoamu B při generování bylo dosaženo snížení limitu detekce při zachování prakticky stejné opakovatelnosti, než v případě generování s olověnou katodou (na Tab. 4.1). Tímto způsobem bylo dosaženo výrazně vyšší citlivosti (zvýšení o celý řád) oproti generování s olověnou katodou.

4.1.3.3 DDTC

Poslední z látek, které byly použity pro zvýšení signálu při generování těžké specie zlata, byl diethyldithiokarbamát sodný (DDTC), nebo taktéž Kupral.

Byl připraven 1% zásobní roztok z pevného DDTC rozpuštěním v čistém ethanolu, ze kterého byly poté ředěním připraveny roztoky DDTC v roztoku $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ zlata o koncentraci 0,005; 0,010 a 0,025 %. Takto připravené roztoky byly postupně analyzovány při následujících podmínkách: generační proud nastaven na 2,0 A, průtoková rychlost elektrolytů $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, průtok nosného plynu před elektrolytickou celou byl nastaven na $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a za celou na $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, katolytem byla kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a jako anolyt kyselina sírová o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Zaváděním roztoku zlata s 0,005% DDTC došlo k výraznému navýšení signálu, který však s opakovanými měřeními velmi razantně klesal. První naměřená hodnota signálu byla 0,680 absorbance, který během čtyř následujících měření klesl na hodnotu 0,070 absorbance.

Při zavádění roztoku zlata s 0,010% DDTC již nedošlo k takovému navýšení signálu, jako v předchozím případě a v případě 0,025% roztoku nebylo možné určit výši

signálu z důvodu vysoké míry zašumění a zároveň docházelo k tvorbě píků o nekonzistentní výšce znemožňující analýzu.

Jednou z příčin může být uvolnění případného adsorbovaného zlata z povrchu elektrody a zvýšení signálu, který tak musí s ubývajícím množstvím klesat.

Ovšem bez ohledu na přidané množství DDTC k roztoku analytu, docházelo při opakovaných měřeních k postupnému klesání signálu a zvýšení míry zašumění.

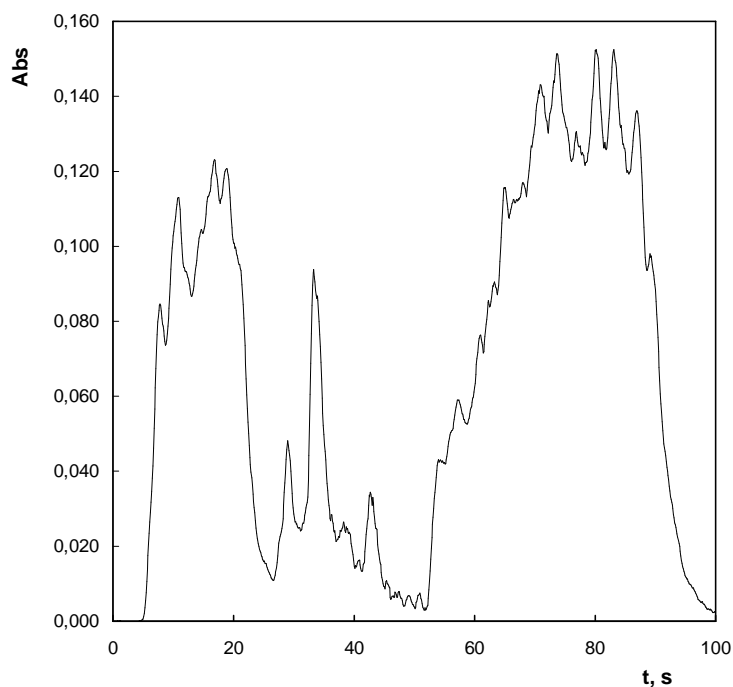
4.1.4 Další experimenty

4.1.4.1 Výměna polarit elektrod během generování

Byl proveden experiment s výměnou polarity elektrod během generování bez zavádění pomocných látek. Na měděné elektrodě, ke které je zaváděn analyt v prostředí elektrolytu kyseliny chlorovodíkové, byla nyní prováděna oxidace a na platinové elektrodě redukce H_2SO_4 .

Experiment byl proveden tak, že po dobu 20 sekund byla polarita elektrod normální (měděná elektroda jako katoda a platinová jako anoda), ve 20. sekundě bylo vypnuto napětí na obou elektrodách, vzájemně byly vyměněny vodiče elektrod a mezi 20. a 50. sekundou bylo opět na obě elektrody přivedeno napětí, avšak opačné polarity než na začátku měření. V 50. sekundě byly polarity vráceny do původního stavu a v 80. sekundě bylo ukončeno čerpání vzorku. Záznam pořízeného signálu je vidět na Obr. 4.6.

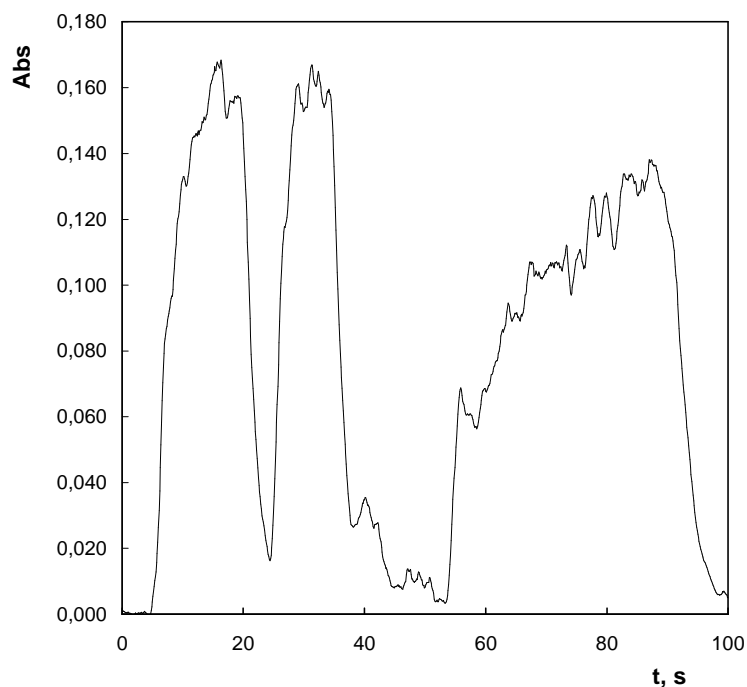
Po výměně polarit elektrod došlo k tvorbě několika píků, které nedosahovaly původní hodnoty signálu před výměnou polarit, avšak celková linie signálu klesala. Po opětovném zavedení napětí na elektrody o původní polaritě bylo pozorováno jisté navýšení signálu. Jelikož byla hodnota absorbance kontroly 0,160, nedá se předpokládat navýšení signálu vlivem vyvázání zlata z elektrody po změně polarity elektrod.



Obr 4.6 Záznam signálu pořízeného při výměně polarit elektrod během generování $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $I_g = 2,0 \text{ A}$, $v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}$, $c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$

Následně byl proveden druhý experiment, kdy byl po dobu 20 s klasickým způsobem čerpán analyt. Následně byl na 5 s vypnut proud, poté opět zapojen. V 35. sekundě byl vypnut proud a vyměněna polarita elektrod po dobu 15 s. Od 50. sekundy byla navrácena původní polarita elektrod a v 90. sekundě bylo ukončeno čerpání analytu. Záznam měření je na Obr. 4.7.

Vypnutí a následné zapnutí proudu se na výši signálu nijak neprojevalo, po jeho opětovném zapnutí se signál vrátil na původní hodnotu před vypnutím. Po výměně polarit elektrod však došlo k poklesu ustáleného signálu, stejně jako v předchozím měření. Po navrácení původních polarit elektrod docházelo k postupnému nárůstu signálu (Obr. 4.7).



Obr 4.7 Záznam signálu pořízeného s vypnutím proudu a následné výměny polarit během generování

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, I_g = 2,0 \text{ A}, v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}, v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}, \\ c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}, c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

4.1.4.2 Zavedení HNO_3 do cely místo katolytu

Posledním experimentem bylo zkoumání vlivu kyseliny dusičné na elektrolytickou celu s nafionovou membránou se snahou celu vyčistit a zjistit, zda je elektroda pokryta vrstvičkou zlata. Postupně byla do katodového prostoru zaváděna pouze kyselina dusičná (zředěná v poměru 1:1) na 5 sekund a při druhém měření na dobu 10 sekund.

Zavedením kyseliny dusičné do elektrolytické cely nebyl naměřen nijak významný analytický signál. V obou případech po ukončení čerpání kyseliny dusičné bylo pozorováno rozmytí analytického píku a nedocházelo k poklesnutí analytického signálu na úroveň základní linie, ale oscilaci nad ní kolem hodnoty 0,010.

Bylo experimentováno i se zaváděním 0,005% DDTC, avšak bez dosažení hodnoty kontrolního signálu roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} . Docházelo spíše ke vzniku nereprodukovatelných analytických signálů s vysokou mírou šumu.

Po těchto experimentech však docházelo k samovolnému zvyšování napětí vkládaného mezi elektrody. Rozebrání cely neodhalilo žádné viditelné poškození nafionové membrány vlivem kyseliny dusičné.

4.1.5 Studium účinnosti převodu těkavé specíe pomocí F-AAS

Pro zjištění přibližné procentuální účinnosti generování těkavé specíe zlata a její převedení z kapalné do plynné fáze, byl navržen experiment, ve kterém byl proměřen obsah zbytkové koncentrace zlata v odpadních roztocích, které jsou běžně vedeny do separátoru fází. Pomocí atomového absorpčního spektrometru s plamenovou atomizací bylo porovnáváno, jaké množství zlata zbylo v odpadu z původního roztoku, který prošel elektrolytickou celou za uvedených optimálních podmínek.

Bylo provedeno kontinuální generování těkavé specíe zlata z roztoků zlata o různých koncentracích, jejichž odpadní roztok byl přímo jímán do vzorkovacích lahvíček.

Postupně byly analyzovány roztoky zlata o koncentracích 1,0; 10 a 100 mg.dm⁻³. Tyto roztoky byly zaváděny do elektrolytické cely při spuštění elektrolýze a v předem určených časech byl jímán odpadní roztok z elektrolytické cely. Tyto časové intervaly byly vybrány tak, aby bylo možné určit, zda se s časem nějak výrazně mění účinnost generování.

V Tab. 4.4 je krátký popis jímaných roztoků odpadu společně s časovými intervaly, ve kterých byl daný podíl jímán od počátku zavedení daného roztoku zlata do elektrolytické cely.

Po odebrání všech vzorků byly tyto roztoky analyzovány na plamenovém atomovém absorpčním spektrometru, který byl před samotným měřením odpadních roztoků optimalizován a byla změřena kalibrační křivka pro koncentrační rozmezí 1,0 až 10 mg.dm⁻³.

Opadní roztok vzniklý generováním roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm⁻³ byl před měřením desetkrát naředěn, aby hodnota jeho signálu spadala do koncentračního rozmezí kalibrační křivky.

Analýzovaný elektrolyt odebraný po sérii proplachování elektrolytickou celou bez zavedení elektrického proudu poskytoval minimální odezvu, při zavedení proudu

se jen o málo tato odezva navýšila, což bylo nejspíše způsobeno vyvázáním menšího množství zlata z povrchu elektrody.

Tab. 4.4 Popis odebraných roztoků odpadu a času jejich odebrání

Vzorek	Popis	Čas [min]
L1	10 minut promývání elektrolyty, bez proudu	0-2
L2	10 minut promývání elektrolyty, bez proudu	8-10
L3	zavedení proudu na 5 minut	3-5
L4	zavedení 1 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L5	1 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L6	1 mg.dm ⁻³ Au	9-11
L7	1 mg.dm ⁻³ Au	18-20
L8	zavedení 10 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L9	10 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L10	10 mg.dm ⁻³ Au	9-11
L11	10 mg.dm ⁻³ Au	18-20
L12	zavedení 100 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L13	opět 1 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L14	1 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L15	1 mg.dm ⁻³ Au	8-10
L16	opět 100 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L17	opět 10 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L18	10 mg.dm ⁻³ Au	4-6
L19	1 mg.dm ⁻³ Au	8-10
L20	vypnutí proudu, nasávání 1 ppm Au po 3 minuty	1-3
L21	vypnutý proud, nasávání 10 ppm Au po 3 minuty	1-3
L22	vypnutý proud, nasávání 100 ppm Au po 3 minuty	1-3

Podmínky generování: $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}$,
 $I_g = 2,0 \text{ A}$, $c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $\lambda = 242,8 \text{ nm}$ (krok 1,0 nm)

Při generování roztoku zlata o koncentraci 1,0 mg.dm⁻³ zbylo po první sérii generování průměrně 50 % z původního množství zlata analyzovaného roztoku. Při

druhé sérii měření, kterému předcházelo generování s roztokem zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} , byl úbytek oproti původní koncentraci již jen 30 %. Jedním z možných vysvětlení může být, že koncentrovanější roztok zlata při generování zaplnil aktivní místa, kde se odehrává redukce na elektrodě a nedostatečně se vyvázal.

Analýza odpadu z generování roztoku o koncentraci 10 mg.dm^{-3} ukázala, že při této koncentraci je úbytek obou sérií měření téměř shodně 65 %, bez rozdílu na tom, zda předchází generování roztoků o koncentracích zlata 100 mg.dm^{-3} , či jen $1,0 \text{ mg.dm}^{-3}$.

Odpad zbylý z generování roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} také v obou měřeních vykazoval shodný výsledek, bez ohledu na koncentraci předchozího použitého roztoku. V obou případech byl úbytek přibližně 65 %.

Poslední analyzované roztoky ze vzorků L20 až L22 byly roztoky tří koncentrací roztoků zlata, které prošly aparaturou bez připojeného zdroje napětí, aby bylo možno zjistit, zda se případně neadsorbuje nějaký podíl zlata na povrch aparatury. Roztok o nejnižší koncentraci ($1,0 \text{ mg.ml}^{-1}$) prošel aparaturou bez výraznější změny koncentrace. U roztoku koncentrace 10 mg.dm^{-3} již však odpadní roztok vykazoval téměř 50% rozdíl v koncentraci a u roztoku s nejvyšší koncentrací (100 mg.ml^{-1}) byl úbytek kolem 20 %. Tento jev by mohl být způsoben interakcí zlata s povrchem aparatury, například adsorpcí.

Kontrolní vzorky analyzovaných roztoků zlata o výše zmíněných koncentrací nevykazovaly, že by docházelo k nějaké chybě způsobené špatnými výpočty, či odchylkám při detekci na atomovém spektrometru.

Z takto provedeného experimentu by se dalo usuzovat, že účinnost generování těkavé specíe zlata se při daných podmínkách s membránovou elektrolytickou celou pohybuje mezi 30 a 65 %. Avšak nelze vyloučit, že určitý podíl zlata, který se generováním takto podařilo odstranit z kapalně fáze, není adsorbován na nějakém materiálu povrchu aparatury, jak již bylo zkoumáno [4]. Také nelze předpokládat, že veškeré vygenerované těkavé specíe jsou transportovány do atomizátoru a tam následně i detegovány. Ztráty adsorpcí se dají přibližně stanovit pomocí následujících experimentů s radioaktivně značenými izotopy zlata.

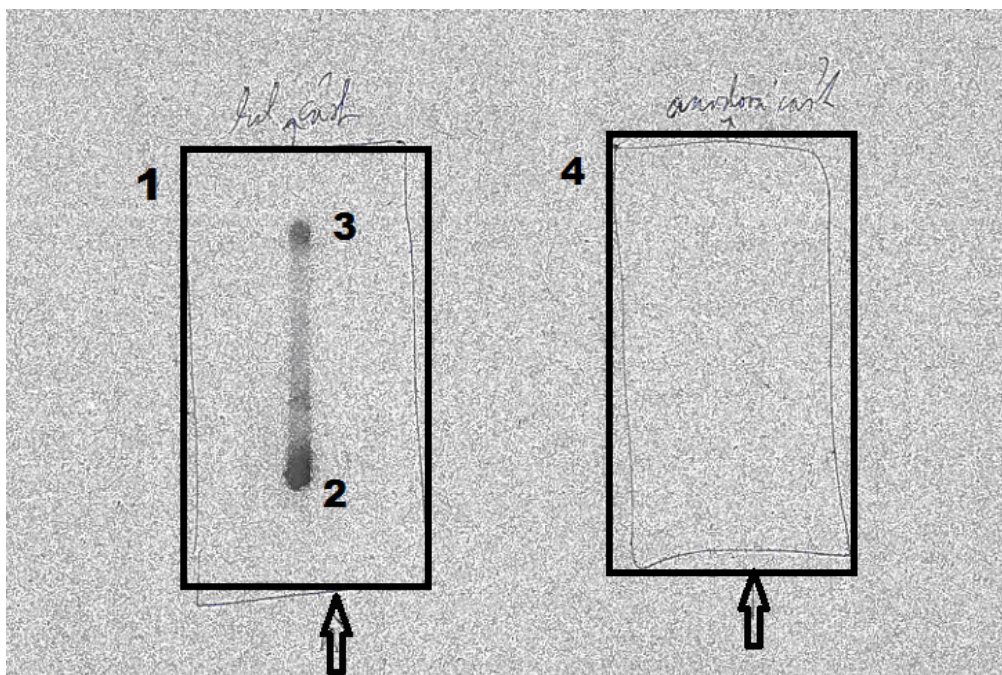
4.1.6 Radioexperimenty

Pro přesnější určení účinnosti generování těkavé specie zlata v elektrolytické membránové cele byly provedeny experimenty s generováním z roztoku s radioaktivně značenými izotopy zlata.

Experiment byl proveden za optimálních podmínek: průtoková rychlost nosného plynu byla 100 ml.min^{-1} zaváděných před celou a 150 ml.min^{-1} zaváděných za celou, průtoková rychlost elektrolytů byla nastavena na $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud byl 2,0 A, jako katolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, jako anolyt kyselina sírová o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Pracovní roztok se sestával z roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} , ke kterému bylo přidáno 20 μl roztoku s radioaktivně značeným zlatem – izotopy $^{198,199}\text{Au}$.

Po provedení měření s třemi takto připravenými roztoky bylo proměřením dílčích aktivit zjištěno, že v průměru téměř 50 % z původního nadávkovaného množství zlata je odvedeno do odpadu, aniž by bylo přeměněno na těkavou specii. Téměř 40 % zlata bylo zjištěno na povrchu samotné měděné katody. Následně bylo nalezeno 6,0 % zlata proměřením aktivit stěrů jednotlivých částí aparatury, konkrétně nafionové membrány, katodové části elektrolytické cely, proměření aktivit spojek, přívodních a odpadních hadiček. Po vyloužení povrchu elektrolytické cely a separátoru fází byly nalezeny další 3,0 % z původního množství zlata. Z naměřených aktivit zachytných kolonek naplněných aktivním uhlím zakončených filtrem bylo spočítáno, že účinnost generování těkavé specie zlata je přibližně 0,6 %.

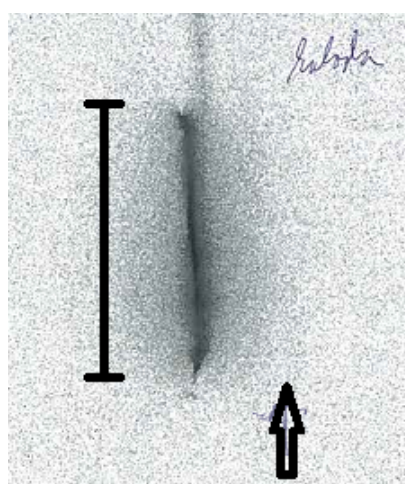
Provedením radiografických experimentů (na Obr. 4.8), kdy byly na fotografickou desku položeny katodová a anodová část elektrolytické cely, aby ji hodinu exponovaly zbytkovou aktivitou, bylo zjištěno, že dochází ke kumulaci aktivního zlata u přívodního a odvodního kanálku cely v katodové části. V anodové části cely nebyla detekována žádná aktivita, čímž byla potvrzena těsnost elektrolytické cely a celistvost nafionové membrány.



Obr 4.8 Autoradiografie katodové a anodové části elektrolytické membránové cely s patrným elektrodo­vým prostorem (expozice 1 h) a vyznačeným směrem toku elektrolytů

1 – katodová část, 2 – vstupní otvor, 3 – výstupní otvor, 4 – anodová část

Následně byla provedena radiografie samotné měděné katody, u které byla provedena expozice fotografické desky po dobu 10 minut. Výsledný snímek (Obr. 4.9) potvrdil vysokou míru adsorpce zlata na povrchu katody.



Obr 4.9 Autoradiografie měděné katody s vyznačeným směrem toku katolytu (expozice 10 min.)

4.1.7 Elektrochemické generování s detekcí ICP-MS

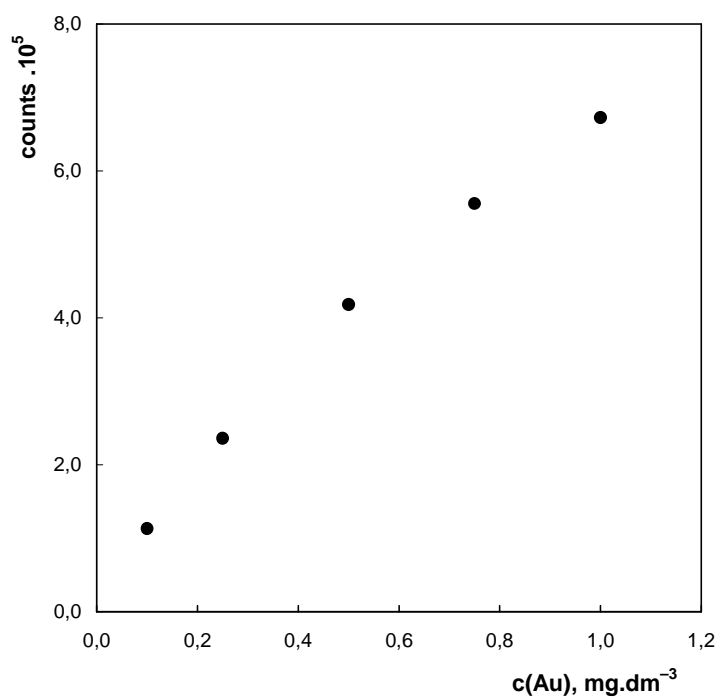
Posledním experimentem v rámci práce s membránovou elektrolytickou celou bylo provedení experimentů se stanovením zlata spojením techniky EcVSG s detekcí ICP-MS.

Bylo měřeno za optimálních podmínek, generační proud byl nastaven na 2,0 A, průtoková rychlost nosného plynu byla $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ zavedených před elektrolytickou celou a $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ za celou, jako katolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, jako anolyt kyselina sírová o koncentraci $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, průtok elektrolytů byl nastaven na $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Pracovním standardem byl roztok zlata o koncentraci $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ v roztoku 2% kyseliny dusičné.

U přístroje ICP-MS byly nastaveny: příkon vysokofrekvenčního generátoru plazmy na 1,6 kW, analytická zóna 7,0 mm, průtok nosného plynu $0,6 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, průtok ředícího plynu nastaven na $0,3 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, rychlost peristaltického čerpadla zmlžovače byl $0,1 \text{ ot} \cdot \text{s}^{-1}$, oktopólový analyzátor byl nastaven na 126 amu, vysokofrekvenční generátor na 190 V. Detektor byl nastaven na 1732 V v analogovém a 1031 V v pulsním modu.

V první sérii měření byla zjištěna odezva přístroje na analyt (^{197}Au) při daných podmínkách generování a byl zaznamenán šum základní linie. Následně byla proměřena kalibrační závislost pomocí tří roztoků zlata o koncentraci 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 a $1,0 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Tato závislost je vyvedena na Obr. 4.10.

Z naměřené závislosti a zaznamenané základní linie byly poté vypočteny základní charakteristiky stanovení zlata pomocí detekce ICP-MS. Tyto parametry elektrochemického generování jsou shrnuty v Tab. 4.5.



Obr. 4.10 Kalibrační závislost stanovení zlata technikou EcVSG s detekcí ICP-MS
 $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $I_g = 2,0 \text{ A}$, $v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_A = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$,
 $c_K = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tab. 4.5 Parametry EcVSG zlata s detekcí ICP-MS

Parametr	Hodnota
Limit detekce [mg.dm^{-3}]	0,12
Mez stanovení [mg.dm^{-3}]	0,41
Opakovatelnost [%]	9,68
Citlivost [$\text{dm}^3.\text{mg}^{-1}$]	$6,1 \cdot 10^5$
Koeficient linearity	0,9887

Při využití ICP-MS jako detektoru bylo dosaženo nižšího limitu detekce a limitu stanovitelnosti a zároveň vysoké citlivosti dané vysokou selektivitou pro daný způsob detekce.

4.2 Bezmembránová elektrolytická cela

Jak již bylo výše uvedeno, hlavní předností bezmembránové elektrolytické cely je absence iontové výměnné (nafionové) membrány, kterou je třeba čas od času vyměnit z důvodu opotřebení. Zároveň byla zvolena platina jako elektrodový materiál, která je na rozdíl od mědi a olova více chemicky odolná. Takto zkonstruovaná elektrolytická cela (viz Obr. 3.2) byla použita v následující části práce za účelem zvýšení citlivosti stanovení zlata. Ostatní parametry, jako experimentální uspořádání a atomizační teplota, zůstaly stejné při všech experimentech (není-li uvedeno jinak).

4.2.1 Optimalizace bezmembránové elektrolytické cely

Pro získání maximální odezvy analytu při stanovení zlata bylo třeba, obdobně jako v případě membránové elektrolytické cely, optimalizovat řadu parametrů. Optimalizována byla průtoková rychlost nosného plynu, generační proud, koncentrace elektrolytu a jeho průtoková rychlost. Do aparatury byla elektrolytická cela zapojena ve sklonu přibližně 60°, aby se zaváděný elektrolyt držel spíše u jejího vstupu ve spodní části cely a bylo zajištěno vodivé spojení mezi oběma elektrodami. Udržení vodivého spojení, zejména při vysokých průtokových rychlostech nosného plynu elektrolytickou celou, bylo stále častým problémem.

4.2.1.1 Počáteční podmínky generování

Výchozím elektrolytem pro experimenty s elektrochemickým generováním těžké specíe zlata v bezmembránové elektrolytické cele byla zvolena kyselina sírová o koncentraci 1,0 mol.dm⁻³. Průtoková rychlost elektrolytu byla nastavena na hodnotu 2,5 ml.min⁻¹, průtoková rychlost nosného plynu byla ponechána na 100 ml.min⁻¹ zavedených před elektrolytickou celou a 150 ml.min⁻¹ za elektrolytickou celou. Generační proud byl nastaven na 2,0 A, což v průběhu experimentu odpovídalo průměrnému napětí 6,0 V. Jako vzorek byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm⁻³ připraveným v příslušném elektrolytu.

4.2.1.2 Výběr vhodného elektrolytu

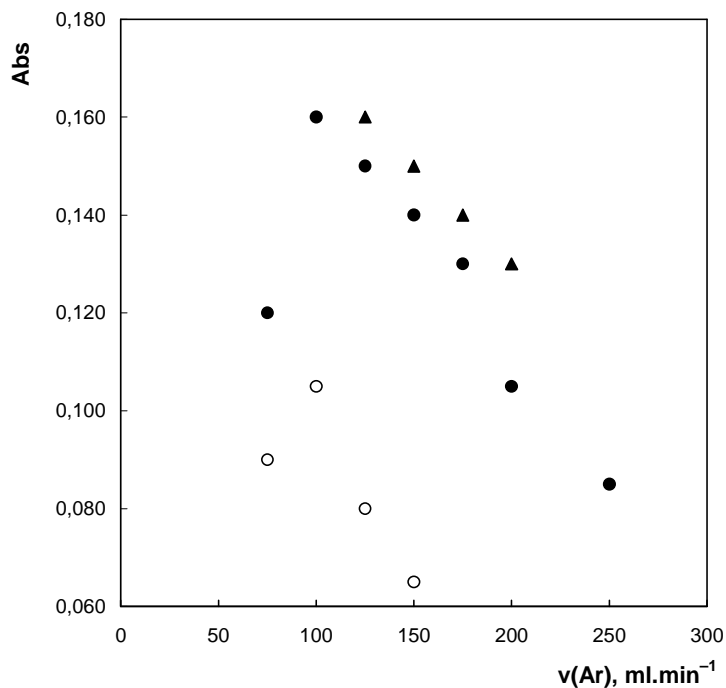
Prvním krokem v optimalizačním procesu byla volba vhodného elektrolytu. Jako počáteční elektrolyt byla zvolena kyselina sírová. Při měření s kyselinou sírovou však nebylo dosaženo dobré opakovatelnosti. Rozdíl mezi signály byl u jednotlivých měření i přes 30 %.

Jako druhý elektrolyt byla použita kyselina dusičná o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Průtoková rychlost nosného plynu byla ponechána na 100 ml.min^{-1} zavedených před celou a 150 ml.min^{-1} zavedený za celou před separátorem fází. Při dané průtokové rychlosti bylo dosaženo shody signálů o hodnotě 0,140. Kyselina chlorovodíková nebyla při optimalizaci použita z důvodu generování plynného chloru. Bylo tedy nadále experimentováno s kyselinou dusičnou jako základním elektrolytem.

4.2.1.3 Vliv průtokové rychlosti nosného plynu

Podobně jako v případě membránové cely byla optimalizována průtoková rychlost nosného plynu zavedeného jak před elektrolytickou celou, tak za ni. Byly zvoleny tři série měření, kdy byly kombinovány různé průtoky s kombinovaným průtokem v rozmezí $75 - 250 \text{ ml.min}^{-1}$.

Naměřené závislosti jsou zobrazeny na Obr. 4.11.



(● 1. série, ○ 2. série, ▲ 3. série)

Obr. 4.11 Závislost signálu na průtokové rychlosti nosného plynu při EcG
s bezmembránovou celou

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, I_g = 2,0 \text{ A}, v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}, v_{II} = 150 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}, \\ c_{el} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

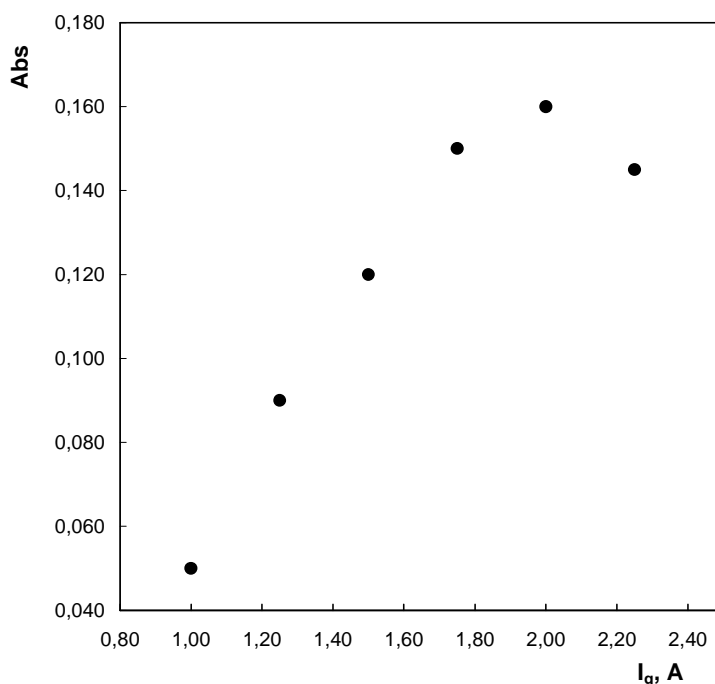
V první sérii měření (●) byl nosný plyn zaváděn pouze před elektrolytickou celou. Nejvyšší hodnoty signálu bylo dosaženo při průtokové rychlosti 100 ml.min^{-1} . V druhé sérii měření (○) byl nosný plyn zaváděn pouze za elektrolytickou celou s nejvyšším signál poskytnutým stejnou průtokovou rychlostí jako v případě první série měření, avšak podstatně nižší hodnoty. Následně byly voleny kombinace průtokových rychlostí (▲), kdy byl do cely zaváděn nosný plyn před elektrolytickou celou konstantní rychlostí 100 ml.min^{-1} a byla volena pouze průtoková rychlost zaváděného plynu za celou. Na Obr. 4.11 je závislost zobrazena ve 3. sérii jako celkový součet průtokových rychlostí. Nejvyšší hodnota signálu byla získána při nastavení průtokové rychlosti 100 ml.min^{-1} před celou a 25 ml.min^{-1} za celou.

Nakonec byly proměřeny hodnoty signálů při různých kombinacích průtokových rychlostí, avšak ani u jedné nebylo dosaženo hodnoty signálu jako v předchozím

případě. Průtoková rychlost nosného plynu byla nastavena na 100 ml.min^{-1} před a 25 ml.min^{-1} za elektrolytickou celou.

4.2.1.4 Optimalizace generačního proudu

Po optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu byl optimalizován i generační proud. Pro optimalizaci byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} připravený v roztoku kyseliny dusičné o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Generační proud byl optimalizován v rozmezí $1,0 - 2,5 \text{ A}$ (kroky po $0,25 \text{ A}$). Naměřená závislost je zobrazena na Obr 4.12.



Obr. 4.12 Závislost signálu na velikosti generačního proudu při EcG zlata
v bezmembránové cele

$$v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_I = 100 \text{ ml.min}^{-1}, v_{II} = 25 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Au} = 100 \text{ mg.dm}^{-3}, \\ c_{el} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Z obrázku je zřejmé, že se vzrůstajícím generačním proudem dochází ke zvýšení odezvy a nárůstu signálu. Při použití generačního proudu $2,25 \text{ A}$ a více docházelo ke zvýšenému vývinu vodíku v elektrolytické cele, což se projevilo jeho občasným vzplanutím od vyhřátého atomizátoru a kondenzací vodní páry v přívodním rameni. Zároveň docházelo k nárůstu napětí mezi elektrodami, které mohlo být způsobeno právě

zvýšeným vývinem plynu při elektrolýze omezující vodivé spojení. Jako optimální hodnota generačního proudu byla tudíž zvolena hodnota 2,0 A, kdy k těmto jevům v průběhu generování nedocházelo, nejspíše vlivem dostatečného naředění nosným plynem.

4.2.1.5 Optimalizace koncentrace elektrolytu

Další fází optimalizačního procesu byla volba vhodné koncentrace zvoleného elektrolytu, kyseliny dusičné. Před touto optimalizací byl používán její roztok o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Pro tuto optimalizaci byly použity roztoky zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} připravené v roztocích kyseliny dusičné o koncentraci 0,1; 0,5; 1,0; 2,0 a $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Bylo provedeno elektrochemické generování, při kterém bylo nejdříve experimentováno při generačním proudu 1,0 A a poté i při 2,0 A. Naměřené závislosti jsou shrnuty v Tab. 4.6.

Tab. 4.6 Naměřené hodnoty signálu pro různé koncentrace elektrolytu a generačního proudu

c [mol.dm ⁻³]	Absorbance	
	I = 1,0 A	I = 2,0 A
0,10	0,070	-
0,50	0,120	-
1,00	0,130	0,160
2,00	0,070	0,170
3,00	0,040	0,130

Při nastavení generačního proudu na 1,0 A bylo dosaženo nejvyšší hodnoty signálu při koncentraci elektrolytu $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Nebylo však dosaženo takové hodnoty signálu, jako při nastavení generačního proudu na 2,0 A. Při této hodnotě generačního proudu však nebylo možné dosáhnout stabilního napětí u elektrolytů s nižší koncentrací, kdy hodnota napětí přesahovala 10 V. Nejvyšší signál byl zaznamenán při použití elektrolytů o koncentracích 1,0 až $3,0 \text{ mol.dm}^{-3}$ při hodnotě proudu 2,0 A. Zároveň docházelo k silnému zahřívání elektrolytu a tvorbě kondenzace v aparatuře při

koncentracích elektrolytu od $2,0 \text{ mol.dm}^{-3}$. Tudíž byla jako optimální koncentrace elektrolytu ponechána $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$.

4.2.1.6 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

Posledním optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost elektrolytu. Byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} připravený v roztoku kyseliny dusičné o koncentraci $1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, generační proud byl nastaven na $2,0 \text{ A}$, průtoková rychlost nosného plynu byla nastavena na 100 ml.min^{-1} před celou a 25 ml.min^{-1} za celou. Průtoková rychlost elektrolytu byla optimalizována v rozmezí $1,0$ až $4,0 \text{ ml.min}^{-1}$ (viz Tab. 4.7).

Tab. 4.7 Naměřené hodnoty signálu pro různé hodnoty průtokové rychlosti elektrolytu.

V_{el} [ml.min^{-1}]	Absorbance
1,0	-
1,5	-
2,0	0,135
2,5	0,150
3,0	0,145
3,5	0,140

Pro průtoky $1,0$ a $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$ nebylo možné dosáhnout stabilního napětí. Při průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$ se tento problém čas od času také objevil a tudíž byla z těchto naměřených hodnot vybrána jako optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytu $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, která zároveň poskytla nejvyšší naměřený signál.

4.2.2 Shrnutí optimálních podmínek generování

V Tab. 4.8 jsou shrnuty optimální hodnoty parametrů, které byly optimalizovány při generování těkavé specíe zlata v bezmembránové elektrolytické cele.

Tab. 4.8 Optimální podmínky pro EcVSG zlata s bezmembránovou celou

Parametr	Hodnota
Průtoková rychlost Ar před celou [ml.min ⁻¹]	100
Průtoková rychlost Ar za celou [ml.min ⁻¹]	25
Generační proud [A]	2,0
Koncentrace elektrolytu HNO ₃ [mol.dm ⁻³]	1,0
Průtoková rychlost elektrolytu [ml.min ⁻¹]	2,5

4.2.3 Přidavky reakčních činidel

Podobně jako v případě experimentování se zaváděním roztoků různých pomocných látek do aparatury pro zvýšení citlivosti stanovení zlata technikou elektrochemického generování těkavých specií s využitím membránové elektrolytické cely, tak i při experimentování s bezmembránovou celou bylo experimentováno s těmito třemi látkami.

4.2.3.1 Vliv DDTC

Při experimentech s DDTC byl připraven jeho 0,01% roztok v elektrolytu naředěním z připraveného 1,0% ethanolového roztoku. Tento roztok byl zaváděn nejdříve za elektrolytickou celu a poté i před celu. Na rozdíl od generování s membránovou celou nebyl připraven roztok DDTC přímo v roztoku analytu, kterým byl roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm⁻³ připraveným v elektrolytu. Generování bylo provedeno za optimálních podmínek.

Při zavádění 0,01% roztoku DDTC při průtokové rychlosti 1,0 ml.min⁻¹ za celu byl při první měření pozorován nárůst signálu, ovšem nijak významný. Při opakovaných měřeních již nebyl pozorován žádný vliv na výši signálu při porovnání s kontrolním vzorkem.

Zaváděním DDTC před elektrolytickou celu nebyl pozorován žádný nárůst signálu z důvodu zvýšeného šumu, který znemožňoval přesnější analýzu. Po propláchnutí aparatury deionizovanou vodou byl úspěšně ověřen signál kontrolního vzorku.

4.2.3.2 Vliv Tritonu X-100

Byl připraven roztok Tritonu X-100 o koncentraci $20 \mu\text{g.ml}^{-1}$ v roztoku elektrolytu. Pro generování byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} . Při zavádění roztoku Tritonu X-100 průtokovou rychlostí $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$ za elektrolytickou celu nebyl pozorován žádný vliv na výši signálu při generování, naopak při zavádění před elektrolytickou celu stejnou průtokovou rychlostí byl pozorován menší pokles signálu.

4.2.3.3 Vliv Antifoamu B

Jako poslední byl zkoumán vliv Antifoamu B na zvýšení citlivosti stanovení zlata. Byl použit 10% roztok Antifoamu B připravený v elektrolytu, který byl zaváděn nejdříve za elektrolytickou celu rychlostí $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$. Byl pozorován nárůst signálu na 0,200 oproti signálu 0,150 u kontrolního vzorku. Následně bylo provedeno generování bez zavedení Antifoamu B, kdy byl naměřen signál 0,210. Při opakovaných měřeních byly naměřeny nekonzistentní hodnoty signálu pro generování při stejných podmínkách, koncentraci analytu a zavádění roztoku Antifoamu B.

Po promytí aparatury a ustálení signálu kontrolního vzorku bylo experimentováno se zaváděním Antifoamu B před elektrolytickou celu. Ihned po zavedení tohoto roztoku do cely docházelo ke kolísání napětí vkládaného na elektrody a následně i přerušení vodivého spojení. Bylo nutné promýt celu kyselinou dusičnou (zředěnou v poměru 1:1) pro vyčištění elektrod, obnovení vodivosti a ustálení napětí ze zdroje, čehož se nepodařilo promytím dosáhnout. Vyskytly se problémy s vodivým spojením, které byly vyřešeny úpravou průtokové rychlosti nosného plynu na 50 ml.min^{-1} zaváděných před a 75 ml.min^{-1} zaváděných za elektrolytickou celu. Takto byla zachována celková průtoková rychlost nosného plynu a dosaženo konstantní hodnoty napětí vkládaného na elektrody. Práci s povrchově aktivními látkami zároveň došlo ke zvýšení signálu poskytovaného kontrolním vzorkem.

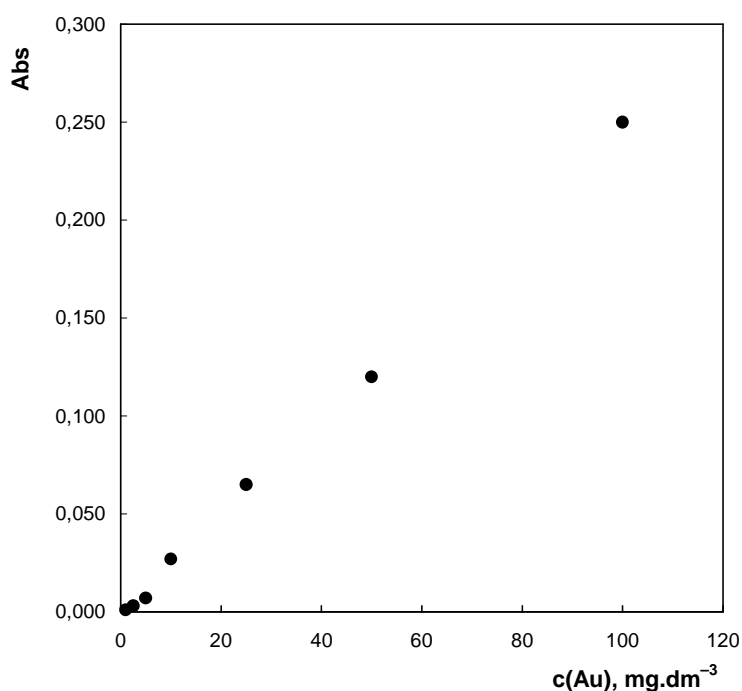
Stejně tedy jak v případě membránové elektrolytické cely dochází nejspíše k modifikaci povrchu aparatury a ke zvýšení účinnosti transportu těkavých specií zlata do atomizátoru.

4.2.4 Kalibrační závislost a parametry generování

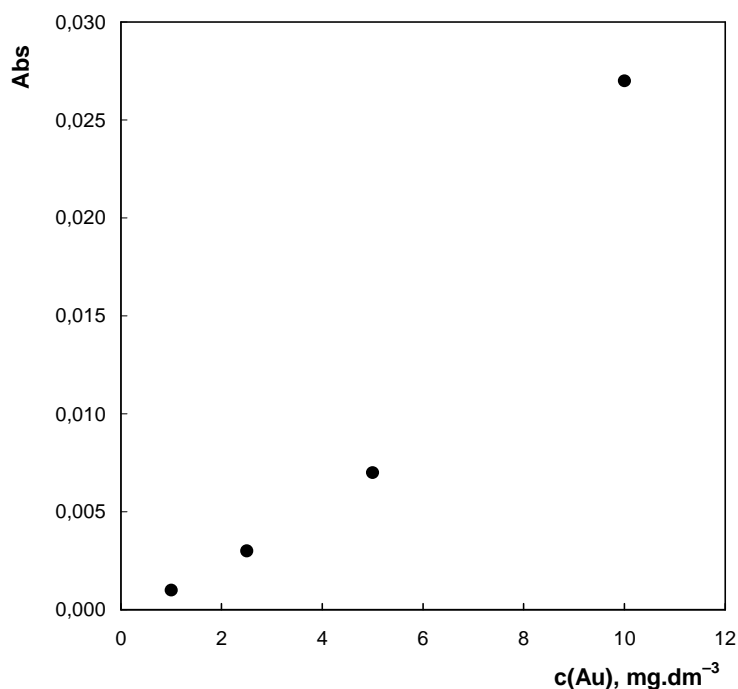
Po nastavení nových podmínek pro generování byla proměřena kalibrační závislost stanovení zlata technikou EcVSG pomocí bezmembránové elektrolytické cely. Při stejných podmínkách byl nejprve proveden záznam šumu základní linie, ze kterého byl poté vypočítán limit detekce a limit stanovitelnosti. Poté byla proměřena kalibrační závislost pro roztoky zlata o koncentracích 1,0; 2,5; 5,0; 10, 25, 50 a 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Nakonec byl desetkrát proměřen signál poskytnutý roztokem zlata o koncentraci 100 $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro vypočítání opakovatelnosti.

Kalibrační závislost je vyvedena na Obr. 4.13 a parametry měření byly shrnuty v Tab. 4.9.

Pro lepší zobrazení kalibrační závislosti při nízkých koncentracích zlata, byl sestrojen druhý graf, kde je tato závislost lépe viditelná (Obr. 4.14).



Obr. 4.13 Kalibrační závislost EcVSG zlata v bezmembránové elektrolytické cele $v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_I = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{II} = 75 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $I_g = 2,0 \text{ A}$, $c_{el} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$



Obr. 4.14 Úsek kalibrační závislosti pro EcVSG zlata o nižší koncentraci
 $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_I = 50 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{II} = 75 \text{ ml.min}^{-1}$, $I_g = 2,0 \text{ A}$, $c_{el} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$

Tab. 4.9 Parametry generování s bezmembránovou elektrolytickou celou

Parametr	Hodnota
Limit detekce [mg.dm ⁻³]	0,49
Mez stanovení [mg.dm ⁻³]	1,65
Opakovatelnost [%]	6,12
Citlivost [dm ³ .mg ⁻¹]	$2,5 \cdot 10^{-3}$
Koeficient linearity	0,9985

4.2.5 Studium účinnosti převodu těkavé specíe pomocí F-AAS

Stejně jako v případě generování s membránovou elektrolytickou celou byla i pro bezmembránovou celou navržena série měření za účelem zjištění účinnosti převodu těkavé specíe zlata z kapalně fáze.

Měření účinnosti předcházelo separátní generování z roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm^{-3} , při kterém byla do přívodního ramene atomizátoru vsunuta obyčejná vata z celulózy. Tato vata měla působit jako filtr a zachytávat případné vygenerované těkavé

specie zlata. Bylo provedeno generování se 40 sekundovým záznamem při 20 sekundovém čerpání roztoku zlata. Naměřený signál byl 0,030 jednotek absorpance, signál kontroly bez vsunuté vatičky byl 0,250. Po ukončení generování byla vatička opatrně vyjmuta a nechána louhovat v koncentrované kyselině dusičné (ředěné v poměru 1:1) ve vzorkové lahvičce (označena L3).

Pro měření účinnosti převodu těkavé specie zlata z kapalné fáze byly připraveny roztoky zlata o koncentracích 10 a 100 mg.dm⁻³, které byly následně čerpány do elektrolytické cely a byly jímány jejich odpadní roztoky, které by byly normálně odvedeny peristaltickou pumpou ze separátoru fází. Následně byly tyto odpadní roztoky spolu s kontrolními roztoky a výluhem z vatičky analyzovány na atomovém absorpčním spektrometru s plamenovou atomizací. Soupis analyzovaných roztoků je uveden v Tab. 4.10.

Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že veškeré proměřené roztoky odpadů z roztoků, které prošly generováním, obsahují 41 – 44 % z původní koncentrace zlata nadávkovaného roztoku. Odpady z roztoku o původní koncentraci zlata 10 mg.dm⁻³ obsahovaly před zavedením koncentrovanějšího roztoku výše zmíněných 44 % z původní koncentrace roztoku. Při generování následujícím po generování koncentrovanějšího roztoku toto množství v odpadu pokleslo na 42 %. Průměrná hodnota u odpadů roztoku zlata o koncentraci 100 mg.dm⁻³ byla spočtena na 41 %.

Tab. 4.10 Analyzované roztoky pro měření účinnosti generování

Vzorek	Popis	Čas [min]
L1	Kontrolní 10 mg.dm ⁻³ Au	-
L2	Kontrola elektrolytu	-
L3	Výluh vatičky	-
L4	Začátek promývání deionizovanou H ₂ O	0-2
L5	Konec promývání deionizovanou H ₂ O	9-10
L6	Zavedení elektrolytu, celkem 5 min	0-2
L7	Zavedení proudu, celkem 5 min	0-2
L8	Zavedení 10 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L9	10 mg.dm ⁻³ Au	5-6
L10	10 mg.dm ⁻³ Au	9-10
L11	Konec čerpání 10 mg.dm ⁻³ Au	19-20
L12	Začátek čerpání 100 mg.dm ⁻³ Au (10x zřed.)	0-2
L13	Dokončení čerpání 100 mg.dm ⁻³ Au (10x zřed.)	5-6
L14	Opět zavedení 10 mg.dm ⁻³ Au	0-2
L15	ukončení čerpání 10 mg.dm ⁻³ Au	5-6

Podmínky generování: $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1,0 \text{ mol.dm}^{-3}$, $I_g = 2,0 \text{ A}$,
 $v_I = 50 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{II} = 75 \text{ ml.min}^{-1}$, $\lambda = 242,8 \text{ nm}$ (krok 1,0 nm)

Koncentrace roztoku vzniklého loužením vatičky byla vypočítána na 0,4 mg.dm⁻³. Pokud je k této hodnotě přičten i naměřený signál během generování, odpovídající koncentraci zlata 0,9 mg.dm⁻³, je celkový součet signálů roven koncentraci 1,3 mg.dm⁻³. Původní koncentrace roztoku zlata, ze kterého bylo generováno při generování s vatičkou, byla 100 mg.dm⁻³. Účinnost generování těkavé specíe zlata a jejich převod do plynné fáze lze tedy aproximovat na přibližně 1,0 %.

5 Závěr

Pomocí techniky elektrochemického generování těkavých specií kontinuální průtokovou analýzou ve dvou různých elektrolytických celách byly generovány těkavé specie zlata a byla sledována citlivost stanovení. Detekční technikou byla zvolena atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem.

Nejprve bylo experimentováno s průtokovou elektrolytickou celou s vloženou iontově výměnou (nafionovou) membránou. U této cely byly optimalizovány pracovní podmínky za účelem dosažení co nejvyšší citlivosti stanovení zlata při elektrochemickém generování. Bylo experimentováno s olovem jako katodovým materiálem, pro který byly vyzkoušeny různé koncentrace anolytu a druhy katolytu. Generační podmínky byly převzaty z předchozí bakalářské práce na podobné téma [54]. Za optimálních parametrů byla sestrojena kalibrační závislost. Následně bylo experimentováno s mědí, která se osvědčila jako lepší katodový materiál, a pro kterou byla provedena optimalizace pracovních parametrů. Nově bylo experimentováno i se zaváděním nosného plynu jak před elektrolytickou celou, kde napomáhá desorpci těkavé specie, tak i za elektrolytickou celou před separátor, urychlující tak transport těkavé specie do atomizátoru. Po takovéto úpravě aparatury byla získána pro stejné podmínky vyšší citlivost stanovení. Následně byla prověřena i optimální hodnota atomizační teploty pro křemenný atomizátor. Následně bylo experimentováno i s přísadkami DDTC a povrchově aktivními látkami Tritonem X-100 a Antifoamem B. V případě DDTC a Triton X-100 nebylo dosaženo nijak významného navýšení signálu. Pouze při generování s Antifoamem B bylo dosaženo vyšší citlivosti stanovení a pro elektrochemické generování s přísadkou roztoku Antifoamu B o koncentraci 1 % byla sestrojena kalibrační závislost. Bylo dosaženo limitu detekce $0,53 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, citlivosti $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ a opakovatelnosti 6,47 % pro koncentrace zlata $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ve vzorku.

Pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie byl zkoumán podíl zlata v roztoku odpadu z generační cely. Účinnost převodu zlata z kapalně fáze byla tímto způsobem stanovena v rozmezí 30 až 65 %. Nutno však podotknout, že takto stanovená účinnost je pouze orientační, jelikož nezohledňuje ztráty adsorpcí při transportu těkavé sloučeniny a možnosti redukce analytu na povrchu elektrody. Pro určení skutečné

účinnosti generování byly provedeny experimenty s generováním z roztoku zlata obsahující jeho radioizotopy ($^{198,199}\text{Au}$). Jímáním generované těkavé specie do kolonek s aktivním uhlím bylo zjištěno, že pouze 0,6 % z původního množství zlata v roztoku je přeměněno na těkavou specii. Od plánovaných experimentů se zjištěním formy generované těkavé specie zlata pomocí transmisního elektronového mikroskopu bylo upuštěno právě z důvodu nízké účinnosti generování, která by její identifikaci téměř znemožňovala.

Posledním experimentem v rámci práce s membránovou celou bylo provedení generování těkavých sloučenin s detekcí ICP-MS. Pro toto experimentální uspořádání byla sestrojena kalibrační křivka a byl zjištěn limit detekce $0,12 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, citlivost $6,1 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ a opakovatelnost 9,68 % pro roztok zlata o koncentraci $0,5 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Následně byl navržen a sestrojen nový typ průtokové bezmembránové cely. S touto celou byla provedena kompletní optimalizace generačních podmínek s platinovými elektrodami: vhodný elektrolyt a jeho koncentrace a průtoková rychlost, průtoková rychlost nosného plynu a generační proud. Stejně jako u membránové cely byl i u bezmembránové cely použit systém zavádění nosného plynu před generační celou i za ni, čímž bylo dosaženo zvýšení citlivosti.

Experimenty se zvýšením citlivosti stanovení zlata pomocí přídavek DDTC a Tritonu X-100 byly neúspěšné. Nebylo možné dosáhnout dobré opakovatelnosti a navýšení signálu bylo vždy jednorázové. Zavádění Antifoamu B před elektrolytickou celou nebylo možné z důvodu okamžité ztráty vodivého spojení a zaváděním za celou nebylo možné dosáhnout konstantní hodnoty signálu při opakovaných měřeních za stejných podmínek.

Byla proměřena kalibrační závislost pro elektrochemické generování těkavé specie zlata za optimálních podmínek a stanoven limit detekce na $0,49 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, citlivost $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$ a opakovatelnost 6,12 % pro koncentraci zlata $100 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$. Za těchto optimálních podmínek bylo provedeno stejné měření účinnosti převodu zlata z kapalně fáze metodou stanovení zbytkového podílu zlata v odpadu pomocí plamenové atomové absorpční spektrometrie. Tímto způsobem byla určena přibližná účinnost převodu na téměř 60 %. Proměřením výluhu provizorně zkonstruovaného filtru vloženého před atomizátor byla získána účinnost přibližně 1 %. Rozdíl mezi těmito dvěma hodnotami lze přisoudit ztrátám adsorpcí na povrch aparatury.

Z těchto poznatků vyplývá, že účinnost elektrochemického generování těkavé specíe zlata je velice nízká, dosahující maximálně 1,3 %, a jediným účinným způsobem, jak zvýšit účinnost, je použití roztoku Antifoamu B zaváděného za elektrolytickou celu. Pomocí výše zmíněných experimentů bylo dosaženo zvýšení citlivosti stanovení zlata při elektrochemickém generování jeho těkavé specíe o celý řád použitím jiného katodového materiálu za přítomnosti Antifoamu B. Změnou elektrolytické cely z membránové na bezmembránovou bylo dosaženo jen minimálního nárůstu citlivosti a zlepšení limitu detekce.

Seznam použité literatury

- [1] Hraníček J.; Červený V.; Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS. *Chemické Listy* **104**, 1196–1203 (2010)
- [2] Yin, Y. G.; Liu, J. F.; Jiang, G. B.: Recent advances in speciation analysis of mercury, arsenic and selenium. *Chinese Science Bulletin* **58**, 150–164 (2013)
- [3] Červený V.; Rychlovský P.; Hraníček J.; Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy* **103**, 652–660 (2009)
- [4] Matoušek, T.: The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 763–767 (2007)
- [5] Feng, Y. L.; Sturgeon, R. E.; Lam, J. W.; D'Ulivo, A.: Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 255–265 (2005)
- [6] Dědina, J.; Tsalev, D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. J. Wiley, Chichester (1995)
- [7] Ramesh Kumar A.; Riyazuddin P.: Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. **29**, No. 2, 166–176 (2010)
- [8] Dědina J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 846–872 (2007)
- [9] Denkhaus, E.; Golloch, A.; Guo, X. M.; Huang, B.: Electrolytic hydride generation (EC-HG) - a sample introduction system with some special features. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**, 870–878 (2001)
- [10] Bolea E.; Laborda F.; Belarra M. A.; Castillo J. R.: Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide. *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 2347–2360 (2001)
- [11] D'Ulivo, A.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.: The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study

- performed with deuterium labeled reagents. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 423–438 (2005)
- [12] Denkhaus, E.; Beck, F.; Bueschler, P.; Gerhard, R.; Golloch, A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium and tin – mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 735–743 (2001)
- [13] Laborda F.; Bolea E.; Castillo J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 743–751 (2007)
- [14] Guo, X. M.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Photochemical alkylation of inorganic arsenic - Part 1. Identification of volatile arsenic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 702–708 (2005)
- [15] He, Y.; Hou, X.; Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.: Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic chemistry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 769–774 (2007)
- [16] Gil, S.; Lavilla, I.; Bendicho, C.: Ultrasound-promoted cold vapor generation in the presence of formic acid for determination of mercury by atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* **78**, 6260–6264 (2006)
- [17] Brockmann, A.; Nonn, C.; Golloch, A.: New concept for hydride generation technique – electrochemical hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **8**, 397–401 (1993)
- [18] Zhang, W. B.; Yang, X. A.; Dong, Y. P.; Chu, X. F.: Application of alkaline mode electrochemical hydride generation for the detection of As and Sb using atomicfluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **65**, 571–578 (2010)
- [19] Hueber, D. M.; Winefordner, J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continous sample introduction in atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **316**, 129–144 (1995)
- [20] Laborda F.; Bolea E.; Castillo J. R.: Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 103–107 (1999)

- [21] Bolea, E.; Laborda, F.; Castillo, J. R.; Sturgeon, R. E.: Electrochemical hydride generation for the simultaneous determination of hydride forming elements by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 505–513 (2004)
- [22] Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS. *Central European Journal of Chemistry* **7**, 675–682 (2009)
- [23] Schermer, S.; Jurica, L.; Paumard, J.; Bienrohr, E.; Matysik, F. M.; Broekaert, J. A. C.: Optimization of electrochemical hydride generation in a miniaturized electrolytic flow cell coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of selenium. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **371**, 740–745 (2001)
- [24] Šíma J., Rychlovský P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 919–930 (2003)
- [25] Liang, J.; Wang, Q. Q.; Huang, B. L.: Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO₂ photocatalysis and its application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **381**, 366–372 (2005)
- [26] Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 125–133 (2004)
- [27] Denkhaus E., Golloch A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of As on different pre-conditioned end-heated graphite tubes. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361**, 733–737 (1998)
- [28] Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Youssefi, A.; Aliakbari, M.: Evaluation of Electrochemical Generation of Volatile Zinc Hydride by Heated Quartz Tube Atomizer Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Sciences* **28**, 717–722 (2012)

- [29] Ding, W. W.; Sturgeon, R. E.: Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 421–425 (1996)
- [30] Sturgeon, R. E.: The graphite furnace and its role in atomic spectroscopy. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **355**, 425–432 (1996)
- [31] Yang, J. F.; Schickling, C.; Broekaert, J. A. C.; Tschopel, P.; Tolg, G.: Evaluation of continuous hydride generation combined with helium and argon microwave induced plasmas using a surfatron for atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony and selenium. *Spectrochimica Acta Part B* **50**, 1351–1363 (1995)
- [32] Zhang, W. B.; Yang, X. A.: Determination of the different oxidation states of As and Sb by a new electrochemical hydride generator coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **611**, 127–133 (2008)
- [33] Yilmaz, V.; Arslan, Z.; Rose, L.: Determination of lead by hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry (HG-ICP-MS): On-line generation of plumbane using potassium hexacyanomanganate(III). *Analytica Chimica Acta* **761**, 18–26 (2013)
- [34] Liu, X. S.; Liu, G.; Gao, Z. X.; Pan, Y. H.; Zheng, Y. Z.; Tong, J.: Hydride generation system combined with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **31**, 1019–1020 (2003)
- [35] Xu, S.; Sturgeon, R. E.; Guo, Y.; Zhang, W.; Zhao, H.: Chemical Vapor Generation of Cu: Optimization of Generation Media. *Annali di Chimica* **95**, 491–499 (2005)
- [36] Paula, J. F. R.; Froes-Silva, R. E. S.; Ciminelli, V. S. T.: Arsenic determination in complex mining residues by ICP OES after ultrasonic extraction. *Microchemical Journal* **104**, 12–16 (2012)
- [37] Dědina, J.; Welz, B.: Quartz tube atomizers for hydride generation atomic-absorption spectrometry – mechanism for atomization of arsine – invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 307–314 (1992)

- [38] Tao, G.; Willie, S. N.; Sturgeon, R. E.: Determination of total mercury in biological tissues by flow injection cold vapour generation atomic absorption spectrometry following tetramethylammonium hydroxide digestion. *Analyst* **123**, 1215–1218 (1998)
- [39] Ebdon, L.; Goodall, P.; Hill, S. J.; Stockwell, P.; Thompson, K. C.: Improved thallium hydride generation using continuous-flow methodologies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **10**, 317–320 (1995)
- [40] Yirildim, E.; Akay, P.; Arslan, Y.; Bakirdere, S.; Ataman, O. Y.: Tellurium speciation analysis using hydride generation in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry and ruthenium or palladium modified graphite tubes. *Talanta* **102**, 59–67 (2012)
- [41] Hernandez-Zavala, A.; Matoušek, T.; Drobna, Z.; Paul, D. S.; Walton, F.; Adair, M.; Dedina, J.; Thomas, D. J.; Styblo, M.: Speciation analysis of arsenic in biological matrices by automated hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry with multiple microflame quartz tube atomizer (multiatomizer). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 342–351 (2008)
- [42] Feng, Y.L.; Sturgeon, R. E.; Lam, J. W.: Chemical vapor generation characteristics of transition and noble metals reacting with tetrahydroborate(III). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **18**, 1435–1442 (2003)
- [43] Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matoušek, T.: Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 1240–1247 (2009)
- [44] Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Matoušek, T.: *In situ* collection of silver species in a new modular quartz tube atomizer for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 1382–1390 (2012)
- [45] Junkova, A.; Šíma, J.; Rychlovský, P.: Interferences of selected transition and noble metals and hydride-forming elements in electrochemical hydride generation of H₂Se. *Chemical Papers* **57**, 192–196 (2003)

- [46] Pagliano, E.; Onor, M.; Meija, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; D'Ulivo, A.: Mechanism of hydrogen transfer in arsane generation by aqueous tetrahydridoborate: Interference effects of Au^{III} and other noble metals. *Spectrochimica Acta Part B* **66**, 740–747 (2011)
- [47] Du, X.; Xu, S.: Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 1065–1070 (2001)
- [48] Li, Z.: Studies on the determination of trace amounts of gold by chemical vapour generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 435–438 (2006)
- [49] Arslan, Y.; Matoušek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecký, M.; Ataman, O. Y.; Dědina, J.: Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 828–837 (2011)
- [50] Ma, H.; Fan, X.; Zhou, H.; Xu, S.: Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometry determination. *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 33–41 (2003)
- [51] Xu, S.; Sturgeon, R. E.: Flow injection chemical vapour generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 101–107 (2005)
- [52] Duan, X. C.; Ji, H. P.: Preliminary Study on Enhancement Effect of Lewis Base on Efficiency of Chemical Vapor Generation of Gold. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* **40**, 1929–1932 (2012)
- [53] Zhang, C.; Li, Y.; Cui, X. Y.; Jiang, Y.; Yan, X. P.: Room temperature ionic liquids enhanced chemical vapor generation of copper, silver and gold following reduction in acidified aqueous solution with KBH₄ for atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 1372–1377 (2008)
- [54] Průša, L.: Možnosti elektrochemického generování těkavých forem zlata. Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2011